ETUDE DU FACIES DES CRISTAUX DE CYANURE MERCURIQUE EN RELATION AVEC LEUR STRUCTURE ET LE MILIEU DE CRISTALLISATION

INTERPRETATION DE LA MODIFICATION DE FACIES EN PRESENCE D'ALCOOL METHYLIQUE

M. LEDESERT - GRIFFON

1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542711_0031

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mariannick LEDESERT-GRIFFON

Attachée de Recherches au C.N.R.S.

1re Thèse : Etude du faciès des cristaux de cyanure mercurique en relation avec leur structure et le milieu de cristallisation.

Interprétation de la modification de faciès en présence d'alcool méthylique.

2e Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

Président

MM. J. VIALLE

R. HOCART
P. GIACOMO
J.C. MONIER

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

UNIVERSITE DE CAEN

FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1964-1965

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Mathématiques pures)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO, Assesseur	Professeur (Physique)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
Mme	GAYRAL	Professeur (Botanique)
MM.	ROMANET	Professeur (Chimie Générale)
	BINET	Professeur (Botanique)
	THUREAU	Professeur (Physique)
	NATAF	Professeur (Mathématiques)
	PINAZZI	Professeur (Chimie)
	RYBAK	Professeur (Physiologie animale)
	DOGUET	Professeur sans chaire (Biologie végétale)
	MABBOUX-STROMBERG	Professeur sans chaire (Physique)
	BERNARD Maurice	Professeur sans chaire (Chimie)
	BARRAT	Professeur sans chaire (Physique)
	LEGROS	Professeur sans chaire (Physique)
	GAULT	Professeur sans chaire (Chimie)
Mle	DEMEUSY	Maître de conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de conférences (Chimie)
	KAUFFMANN	Maître de conférences (Microbiologie)
	CACHON	Maître de conférences (Zoologie)
Mme	BLANCHETON	Maître de conférences (Mathématiques)
MM.	DESCHANVRES	Maître de conférences (Chimie)
	THUILLIER	Maître de conférences (Chimie)
	SIGNORET	Maître de conférences (Zoologie)
	MERCOUROFF	Maître de conférences (Physique)
	PONS	Maître de conférences (Physique appliquée)
	FORTINI	Maître de conférences (Electronique)
	HERVE	Maître de conférences (Mécanique appliquée)
	LAHMANN	Maître de conférences (Physique)
	BERNARD Jean	Maître de conférences (Mathématiques)
	BOULET	Maître de conférences (Psychophysiologie)
	GHOUILA-HOURI	Maître de conférences (Mathématiques M.P.C.)
Mme	GRANDET	Chargée d'Enseignement (Mathématiques M.P.C.)
M.	CAUCAL	Conseiller Administratif, Chef des Services Administratifs de la Faculté des Sciences

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences de l'Université de CAEN sous la direction de Monsieur le Professeur J.C. MONIER.

Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'attention constante avec laquelle il m'a guidée et aidée, ainsi que pour les précieux conseils et encouragements qu'il m'a prodigués en de nombreux moments difficiles.

Toute ma gratitude s'adresse à :

Monsieur R. KERN, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de NANCY, qui a bien voulu accepter d'être mon parrain au C.N.R.S. Il m'a encouragée et guidée dans mon travail et ses conseils avisés m'ont été des plus utiles.

Monsieur R. WEISS, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de STRASBOURG, et Monsieur D. GRANDJEAN pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée lors de la détermination de structure.

Monsieur le Dr P. HARTMAN, Lecturer in Crystallography à l'Université de LEIDEN, pour ses précieux conseils et ses critiques constructives sur un aspect particulier de ce travail.

Que Monsieur R. HOCART, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de PARIS, veuille bien agréer mes respectueux remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour ses critiques bienveillantes qui m'ont rendu le plus grand service pour la rédaction de ce texte.

Je prie Messieurs J. VIALLE et P. GIACOMO, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de CAEN, qui ont accepté de juger ce travail, de bien vouloir trouver ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je ne saurais oublier les membres du Laboratoire et l'aide amicale qu'ils m'ont apportée. Je tiens à leur adresser mes chaleureux remerciements.

Je remercie aussi bien vivement Madame MILLIARD dont la compétence et l'aide diligente ont assuré la présentation matérielle de ce travail et Monsieur QUEMENER à qui une rare adresse professionnelle a permis de réaliser un modèle de structure compliqué avec toute la précision requise.

Ces recherches ont pu être menées à bien grâce à l'appui du Centre National de la Recherche Scientifique auquel j'exprime ma gratitude.

Introduction

Lors de la croissance d'un cristal les faces qui se développent sont celles dont les vitesses de croissance normale sont faibles. Les théories de la croissance cristalline ont pour but de rechercher les lois qui régissent l'apparition et le développement de ces faces.

Les premières lois énoncées sur la croissance cristalline étaient des lois géométriques. BRAVAIS (1866) relia, le premier, l'importance des faces aux équidistances des plans réticulaires correspondants, les formes principales du cristal étant définies par les plans réticulaires dont les équidistances sont les plus grandes et les densités les plus fortes. La loi de DONNAY et HARKER (1937) fait intervenir le motif atomique obtenu à partir du groupe spatial. A une famille de plans réticulaires du réseau correspondent des plans atomiques et les faces principales du cristal sont parallèles aux plans atomiques dont les espacements sont les plus grands.

Si les conclusions de ces lois géométriques ne sont pas toujours en accord avec les formes cristallines réelles c'est parce qu'un cristal n'est pas uniquement une construction géométrique mais est constitué par un ensemble d'atomes doués d'affinités chimiques.

Tenant compte du motif atomique et des forces de liaison les théories de KOSSEL (1927) et STRANSKI (1928) font intervenir l'énergie de fixation. Les auteurs supposent que lors de la cristallisation les atomes ou les ions se déposent aux sites pour lesquels l'énergie de fixation est la plus élevée. Les calculs de STRANSKI permettent de déterminer les formes d'équilibre de cristaux à structure simple pour lesquels les énergies d'interaction des unités de croissance entre elles diminuent fortement avec la distance. A partir de considérations énergétiques, STRANSKI et ses élèves ont montré que les faces des cristaux pouvaient être réparties en trois groupes : celles dont la surface est plane, d'autres qui présentent un profil en escalier, et celles qui se terminent par un ensemble de pointements pyramidaux. La croissance normale des premières est la plus lente, elle nécessite la formation de germes bidimensionnels. Les secondes se développent par formation de germe unidimensionnel. Quant aux troisièmes, ce sont les plus rapides, elles croissent par fixation directe des particules (atomes, ions molécules).

La théorie de HARTMAN et PERDOK (1952) envisage la croissance selon un schéma plus général considérant les chaînes de liaisons qui existent entre les différents atomes de la structure. Elle donne une classification des faces suivant la manière dont elles croissent et permet de prévoir celles dont le développement est le plus important lorsque le milieu extérieur est sans action.

Toutefois les seules données structurales ne suffisent pas à déterminer le faciès des cristaux. De nombreuses influences extérieures peuvent le modifier, par exemple : l'action des solvants, de la sursaturation ou encore des impuretés.

WELLS (1946 et 1949) a étudié l'action de différents solvants sur le faciès de cristaux organiques, entre autres l'iodoforme et le résorcinol. Il a suggéré que l'explication des modifications qui interviennent d'un solvant à un autre puisse être fournie par l'interaction de molécules de certains solvants avec celles du cristal. Les faces cristallines qui correspondent aux plans réticulaires contenant ces molécules se développent.

KERN (1953) par ses travaux sur le faciès de cristaux ioniques obtenus à partir de solutions mettait en évidence le rôle de la sursaturation qui suffit à elle seule pour modifier le faciès d'une espèce cristalline. Les changements de faciès en milieu pur, c'est-à-dire uniquement en présence de solvant, se manifestent lorsque la solution a atteint un degré de sursaturation bien déterminé.

BUNN (1933) dans son étude sur les changements de faciès en présence d'impuretés considère que l'adsorption d'une impureté sur une face de cristal est la base commune de la modification de faciès, de l'épitaxie et de la formation de cristaux mixtes. Selon lui, la condition pour qu'une forte adsorption ait lieu sur certaines faces réside dans la similitude des mailles des deux substances selon certains plans seulement. La croissance

normale des faces parallèles à ces plans est alors fortement ralentie.

L'interprétation réticulaire de BUNN a été complétée dans le cas du changement de faciès du chlorure d'ammonium en présence d'urée. RIMSKY (1958) a déterminé la structure cristalline du cristal mixte NH_4Cl.urée. Cet auteur montre que l'action sur le faciès du chlorure d'ammonium ne se justifie pas seulement par la concordance de deux mailles planes de NH_4Cl et de l'urée mais est liée plus vraisemblablement à la formation lors de la croissance d'une couche de passage ayant la constitution du cristal mixte. Il existe une bonne concordance réticulaire entre les plans {010} de NH_4Cl.urée et {100} de NH_4Cl. A la surface d'une face (010) de NH_4Cl le remplacement d'un atome de chlore par l'atome d'oxygène d'une molécule d'urée peut s'effectuer, et l'édifice superficiel ainsi formé a la structure du complexe.

PALM (1961 et 1963) a repris le changement de faciès de NaCl en présence d'urée étudié par BUNN et déterminé la structure du composé NaCl.urée.H_2O. L'explication du développement de la face (111) de NaCl est donnée par l'adsorption du complexe NaCl.urée.H_2O. Dans ce cas la seule concordance entre les réseaux a lieu suivant une rangée mais un examen plus approfondi des deux structures montre que si la face (111) de NaCl ne peut être couverte par une couche ininterrompue de NaCl.urée.H_2O, il y a une correspondance entre la structure de NaCl suivant (111) et celle de NaCl.urée.H_2O. Le résultat du blocage temporaire de la surface est la croissance retardée de la face (111) de NaCl et par conséquent le développement de cette face.

L'étude morphologique du cyanure mercurique en fonction de sa structure cristalline et des influences extérieures, c'est-à-dire du milieu et des conditions de cristallisation, a été l'objet de notre travail.

Dans le chapitre I sont donnés les résultats de l'étude expérimentale du faciès des cristaux obtenus à partir de la phase vapeur, de solutions dans de nombreux solvants purs et en présence d'impuretés. A part quelques exceptions les formes observées dans les différentes conditions sont celles qui apparaissent par cristallisation à partir de la phase vapeur. Le seul changement radical de faciès a lieu avec l'alcool méthylique comme solvant. Différents solvates du cyanure mercurique sont mis en évidence, entre autres avec le tétrahydrofurane et l'alcool méthylique.

L'étude morphologique du cyanure mercurique et du solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$ à partir de leur structure cristalline selon la théorie de Hartman formera le second chapitre. Les résultats sont en accord avec les formes que nous avons observées sur le solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$ et sur le cyanure mercurique en présence des solvants autres que l'alcool méthylique.

Dans le chapitre III seront étudiées et comparées à partir des solvates les actions des deux solvants : tétrahydrofurane et alcool méthylique. Le tétrahydrofurane ne donne pas de modification de faciès alors que les cristaux de cyanure mercurique obtenus à partir de solutions avec l'alcool méthylique présentent les faces d'un scalénoèdre qui n'est jamais observé dans les autres conditions de cristallisation. Nous proposons une interprétation de ces phénomènes.

Enfin dans le chapitre IV figure la détermination de la structure du solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$ qui nous était nécessaire pour concevoir le mécanisme du changement de faciès du cyanure mercurique dans l'alcool méthylique.

CHAPITRE I

ETUDE MORPHOLOGIQUE, RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le cyanure mercurique appartient à l'hémiédrie tétraédrique du système quadratique. Selon Groth (1906), les cristaux obtenus à partir de solution aqueuse présentent les formes {100} , {101} , {112} , {$\bar{1}\bar{1}2$} et {001} (Ces notations sont relatives à la maille des rayons X).

Nous avons étudié le faciès des cristaux de cyanure mercurique obtenus à partir de la phase vapeur et à partir de solutions. Pour ces dernières, les solvants employés étaient des solvants organiques ou l'eau, purs ou contenant divers sels comme impuretés.

Les formes que nous avons observées sont les suivantes, le prisme {100} , l'octaèdre {101} , les tétraèdres {112} et {$1\bar{1}2$} , les scalénoèdres {$2\bar{1}1$} , {$\bar{1}32$} ; nous n'avons jamais identifié le pinacoïde{001} indiqué par Groth. Les notations des quatre formes mérièdres correspondent à l'orientation de la structure que nous avons déterminée par la dispersion anomale des rayons X.

La diffraction anomale intervient lorsque le rayonnement incident a une fréquence un peu supérieure à une discontinuité d'absorption de l'atome diffuseur. Cet atome fait alors subir au rayonnement X un changement de phase dont la conséquence est une différence entre les modules des facteurs de structure F_{hkl} et $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

Dans ce cas le facteur de diffusion atomique est un nombre complexe $f = fo + \Delta f' + i\,\Delta f''$. Ce phénomène a été vérifié expérimentalement sur la sphalérite par Coster, Knol et Prins en 1930.

Pour déterminer la structure absolue d'un cristal hémièdre on calcule les intensités de paires de réflexions $hk\ell$ et $\bar{h}k\bar{\ell}$ en tenant compte de la dispersion anomale. La comparaison avec les intensités des taches observées permet de déduire la notation absolue des faces du cristal connaissant l'orientation de ce cristal par rapport au cliché.

Les cristaux de cyanure mercurique utilisés, au prisme très allongé, étaient issus de solutions dans la méthyl-éthylcétone. Le repérage de l'orientation du cristal était réalisé au moyen des faces du scalénoèdre apparu en poursuivant la croissance dans une solution dans l'alcool méthylique. Pour deux réflexions $hk\ell$ et $\bar{h}k\bar{\ell}$ obtenues en faisant osciller le cristal autour de la direction [001] , les faisceaux ne traversaient que la partie prismatique de ce cristal et subissaient la même absorption. L'amplitude des oscillations ne dépassait pas 30° pour éviter le recouvrement des taches $hk\ell$ et $\bar{h}k\ell$. Nous avons d'abord utilisé la radiation du cuivre, puis du chrome pour laquelle le terme $\Delta f''$ est plus important dans le cas de l'atome de mercure. En accord avec les calculs, des différences d'intensités ont été observées uniquement entre les taches 121 et $12\bar{1}$. Les intensités calculées pour la raie $K\alpha$ du cuivre sont 14.250 pour 121 et 12.742 pour $12\bar{1}$, soit une différence de 11,2% entre les deux réflexions. Les différences des

intensités calculées pour d'autres réflexions sont au maximum de 5%, certaines sont à peu près nulles. Avec le rayonnement Kα du chrome l'intensité calculée pour 121 est 15.129, pour $12\bar{1}$: 12.291; soit une différence de 20,7% entre ces deux réflexions.

Nous avons utilisé différents cristaux et pour un même cristal nous avons observé, d'une part la paire de taches 121 et $12\bar{1}$, d'autre part la paire $\bar{1}21$, $\bar{1}2\bar{1}$ pour lesquelles les intensités sont inversées entre la strate supérieure et la strate inférieure. L'étude par 3 observateurs différents a permis de déduire que la notation absolue du scalénoèdre obtenu à partir de solutions dans l'alcool méthylique est $\{2\bar{1}\bar{1}\}$.

I-1 Cristallisation à partir de la phase vapeur.

Les tubes de pyrex contenant la substance préalablement pulvérisée et desséchée furent scellés sous une pression de l'ordre de 10^{-2}mm. de mercure. Les cristaux de cyanure mercurique ont été obtenus avec un fort gradient de température. Les tubes avaient de 8 à 9cm. de long, l'extrémité contenant la poudre était placée dans un four à 250°C, l'autre extrémité atteignait le bord du four ouvert à l'air libre. La croissance de gros cristaux s'effectuait dans une zone s'étendant sur quelques centimètres et située à partir d'environ 4cm. de la poudre. Les formes observées sur les cristaux sont, par ordre d'importance décroissante, les tétraèdres $\{112\}$ et $\{\bar{1}\bar{1}2\}$ également développés, le prisme et l'octaèdre (fig.I-1).

I-2 Cristallisation à partir de solutions pures.

Mode opératoire.

Les cristallisations ont été faites par évaporation de solutions : nous avons observé les faciès correspondant à une croissance rapide, c'est-à-dire à une forte sursaturation, sur les cristaux qui apparaissent dans une goutte de solution chauffée sur une lame porte-objet de microscope; les faciès de croissance lente, c'est-à-dire de faible sursaturation, ont été obtenus sur les cristaux qui se développaient à température ordinaire par évaporation des solutions contenues dans des cristallisoirs.

La détermination quantitative de la sursaturation au moment de la cristallisation se fait par refroidissement de solutions saturées. Ce procédé a seulement été applicable dans le cas des solutions aqueuses. Pour les autres solvants, deux causes nous ont empêchés d'utiliser cette méthode : soit la faible variation de la solubilité du cyanure mercurique en fonction de la température, soit la stabilité des solutions sursaturées. L'introduction d'un germe provoquait l'apparition d'une multitude de très petits cristaux dont les malformations rendaient le faciès inobservable. Nous donnerons donc ici les résultats d'une étude qualitative sur les changements de faciès en fonction de la sursaturation et nous nous sommes surtout attachés à examiner le faciès des cristaux de cyanure mercurique obtenus dans chacun des nombreux solvants que nous avons utilisés.

A 25°C la solubilité du cyanure mercurique est de 31,9g pour 100g de solution avec le méthanol comme solvant; 9,2g pour

100g de solution avec l'éthanol comme solvant; 4,15g pour 100g de solution avec le propanol comme solvant.(Landolt-Bornstein,1962) Le cyanure mercurique est insoluble dans le benzène et le tétrachlorure de carbone, très peu soluble dans l'éther. Dans les esters, cétones et autres solvants, la solubilité est faible.

Pour décrire les résultats de l'étude morphologique du cyanure mercurique nous divisons en 3 groupes les solutions à partir desquelles ont été obtenus les cristaux:

Dans les solutions du premier groupe la morphologie des cristaux présente les formes que nous avons observées dans la croissance à partir de phase vapeur, les tétraèdres complémentaires ayant le même développement.

Dans les solutions du second groupe l'hémiédrie tétraédrique est mise en évidence par un développement inégal de deux formes complémentaires : tétraèdres ou scalénoèdres.

Dans le troisième groupe sont classées les solutions où cristallisent des solvates de cyanure mercurique.

I-2-1 Solutions conduisant aux mêmes formes que la croissance en phase vapeur.

Dans ces solutions, exception faite pour celle dans le furfural, le prisme est la forme prédominante sur les cristaux obtenus à faible sursaturation. Il est accompagné, soit des deux tétraèdres, soit des deux tétraèdres et de l'octaèdre, soit de l'octaèdre seul.

Les cristaux obtenus à faible sursaturation dans les solutions de butyrate d'éthyle, acétate d'éthyle, alcool butylique,

acétophénone et alcool éthylique ont le prisme {100} prédominant, terminé par les deux tétraèdres {112} et {$\bar{1}\bar{1}2$} également développés. L'augmentation de la sursaturation est sans action sur le faciès des cristaux se développant dans les trois premières solutions. Pour celle avec l'acétophénone, elle provoque l'apparition de petites facettes d'octaèdre {101} sans modifier l'importance relative du prisme et des tétraèdres. Dans l'alcool éthylique, une forte sursaturation provoque une réduction du prisme et l'apparition de l'octaèdre dont le développement devient égal à celui des deux tétraèdres. Une macle par contact suivant une face de tétraèdre a été observée, rarement, sur les cristaux obtenus à partir de solution dans le butyrate d'éthyle.

Dans l'alcool propylique et l'acétate de méthyle, à faible ou à forte sursaturation, et dans le propionate d'éthyle et le butyrate de méthyle à faible sursaturation, les cristaux de $Hg(CN)_2$ se présentent avec le prisme prédominant, les deux tétraèdres sont également développés et accompagnés de l'octaèdre moins développé. L'octaèdre n'apparaît pas à forte sursaturation dans le propionate d'éthyle et le butyrate de méthyle.

Dans la méthyléthylcétone et la diéthylcétone, les variations de la sursaturation sont sans action et les cristaux de $Hg(CN)_2$ ont toujours le prisme prédominant terminé par les deux tétraèdres et l'octaèdre de même développement.

Les cristaux obtenus à partir de solutions dans la cyclohexanone quelle que soit la sursaturation sont allongés suivant

le prisme et limités aux extrémités par l'octaèdre seul. Il en va de même dans l'acétone à forte sursaturation (fig.I-2). Dans l'acétone à faible sursaturation apparaissent en plus sur les arêtes de l'octaèdre des facettes des deux tétraèdres.

Les cristaux de $Hg(CN)_2$ obtenus dans le furfural ont l'octaèdre prédominant, accompagné du prisme.

I-2-2 Solutions dans lesquelles les cristaux présentent un faciès hémièdre.

Sur les cristaux de cyanure mercurique l'hémiédrie peut être mise en évidence par un développement inégal des deux tétraèdres ou de deux scalénoèdres complémentaires.

Sur les cristaux obtenus à partir de solutions dans l'eau à faible sursaturation et dans le méthylpropylcétone, la méthylisobutylcétone, l'acétylacétone et le propionate de méthyle à forte sursaturation, l'hémiédrie se manifeste par le développement d'un seul tétraèdre. Dans l'acétate de propyle et l'acétate de butyle apparaît le scalénoèdre $\{\bar{1}3\bar{2}\}$ (fig.I-3).

Dans l'alcool méthylique qui sera étudié en détail plus loin la forme la plus développée est le scalénoèdre $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ (fig.I-4); ce scalénoèdre a servi de référence pour repérer l'orientation des formes hémièdres. Il suffit en effet de placer des cristaux présentant un tétraèdre dans une solution saturée à 25°C de cyanure mercurique dans l'alcool méthylique et de faire évaporer. On constate alors sur ces cristaux l'apparition des facettes du scalénoèdre $\{211\}$ qui indiquent l'orientation de la structure du cristal.

Cristallisation dans une solution aqueuse.

Les cristaux obtenus par croissance lente sont limités par le tétraèdre $\{\bar{1}\bar{1}2\}$, seul ou très prédominant, et accompagné dans le dernier cas de facettes du tétraèdre $\{112\}$ et du prisme $\{100\}$. La solubilité à 25°C est de 11,27g pour 100cc d'eau. Pour des sursaturations allant de 0,24g à 1g pour 100cc. d'eau, les cristaux obtenus sont très allongés suivant le prisme et terminés par l'octaèdre accompagné des deux tétraèdres moins développés. Plus la sursaturation augmente, plus le prisme s'allonge.

Dans la méthyl-propylcétone, la méthyl-isobutylcétone, l'acétylacétone et le propionate de méthyle, les cristaux obtenus à forte sursaturation ont le prisme allongé (peu allongé pour l'acétylacétone) terminé par un seul tétraèdre, $\{\bar{1}\bar{1}2\}$ dans les trois premiers solvants, et $\{112\}$ dans le propionate de méthyle. Une diminution de la sursaturation est sans action sur le faciès des cristaux obtenus dans l'acétylacétone et provoque dans les autres solvants l'apparition du tétraèdre complémentaire et de l'octaèdre.

L'hémiédrie n'est mise en évidence que sur les cristaux obtenus à forte sursaturation. Nous avons observé parfois une macle par mériédrie : au premier abord, il semble que des cristaux allongés suivant le prisme soient limités à une de leurs extrémités par deux faces d'un tétraèdre et à l'autre par deux faces du tétraèdre complémentaire. L'orientation des faces du scalénoèdre $\{\bar{2}1\bar{1}\}$ permet de conclure à l'existence de la macle.

Solutions avec l'acétate de propyle et l'acétate de butyle.

Les cristaux obtenus à forte sursaturation dans ces deux solvants ont le prisme allongé terminé par les deux tétraèdres. Une croissance lente fait apparaître le scalénoèdre {132} dont le développement reste peu important par rapport au prisme; (fig.I-3). L'observation est gênée par la très faible solubilité du cyanure mercurique dans ces solvants, où nous n'avons pas pu obtenir de gros cristaux. Une cristallisation par refroidissement à -18°C de solutions saturées à 40°C donne des cristaux assez mal formés, un peu allongés suivant le prisme. Aucun solvate n'a été observé à -18°.

I-2-3 Solutions ayant donné lieu à la cristallisation de solvates.

Le cyanure mercurique donne des composés d'addition avec de nombreux solvants; certains sont indiqués dans la littérature, c'est le cas des solvates obtenus dans la pyridine, la quinoléine, l'aniline et le dioxane. L'existence de composés d'addition avec l'acétonitrile, le butanediol 1-4, le tétrahydrofurane et l'alcool méthylique n'a été mentionnée par aucun auteur avant le présent travail .

Staronka (1910) a tracé la courbe de solubilité du cyanure mercurique dans la pyridine, l'aniline et la quinoléine en fonction de la température. Il signale l'existence de plusieurs composés d'addition du cyanure mercurique avec chacun de ces solvants, mais n'a pas obtenu de cristallisation de cyanure mercurique pur, même à des températures élevées. Nous n'avons donc pas utilisé

ces solvants pour l'étude morphologique.

Rheinboldt, Luyken et Schmittmann (1937) signalent deux composés d'addition du cyanure mercurique avec le dioxane : $Hg(CN)_2.2\ (C_4H_8O_2)$ et $Hg(CN)_2.C_4H_8O_2$.

A partir de solutions à température ordinaire nous avons obtenu des cristaux de solvate d'allure monoclinique, et des cristaux de cyanure mercurique au prisme légèrement prédominant terminé par l'octaèdre accompagné des deux tétraèdres peu développés.

A partir de solutions dans l'acétonitrile les cristaux obtenus à une température inférieure à 35°C sont des cristaux de solvate aplatis suivant une face de contour rectangulaire. Les cristaux obtenus à 35°C sont des cristaux de cyanure mercurique dont le prisme est un peu allongé. Ils sont terminés par l'octaèdre et les deux tétraèdres peu développés.

A température ordinaire le cyanure mercurique donne avec le butanediol 1-4 des cristaux de solvate. Leur très lente décomposition à l'air a permis d'obtenir une bonne précision sur les mesures goniométriques. Ces cristaux sont monocliniques. Les rapports des paramètres de la maille sont a : b : c = 1,228 : 1 : 0,765; $\beta = 95°12'$. Ces valeurs ont été obtenues en choisissant (111) comme indices de la face paramétrique. Les cristaux sont allongés parallèlement à Oz. Ils présentent les formes {100}, {010}, {210}, {111}, {$\bar{1}$11} et {001}.

Nous avons également obtenu des cristaux de cyanure mercurique limités par le prisme et les deux tétraèdres de développement

voisin , l'octaèdre d'importance moindre.

Des cristaux de cyanure mercurique sont obtenus à partir d'une solution dans le tétrahydrofurane, quand la température est supérieure à 77°C. Sur ces cristaux l'octaèdre est prédominant, le prisme et les deux tétraèdres sont peu développés.

Lorsque la température est supérieure à 23°C, une solution de cyanure mercurique dans l'alcool méthylique donne naissance par évaporation à des cristaux de composition $Hg(CN)_2$. Par croissance rapide, les deux tétraèdres $\{112\}$ et $\{\bar{1}\bar{1}2\}$ sont prédominants; ils sont accompagnés par l'octaèdre, le prisme est peu développé. Une croissance très lente fait apparaître puis prédominer le scalénoèdre $\{\bar{2}\bar{1}1\}$ tandis que le prisme disparaît. L'importance de l'octaèdre et des deux tétraèdres diminue. Il est à remarquer que seul le scalénoèdre $\{\bar{2}\bar{1}1\}$ se manifeste (fig.I-4). Le scalénoèdre complémentaire $\{211\}$ n'a jamais été observé.

Les indices de ce scalénoèdre ont été obtenus à partir de mesures goniométriques qui vérifient les valeurs des angles calculés en fonction des paramètres déterminés par Hvoslef (1958) : $\widehat{(21\bar{1})} : (\bar{2}\bar{1}1) = 128°10'$; $\widehat{(21\bar{1})} : (12\bar{1}) = 33°03'$.

Le changement de faciès de cristaux de cyanure mercurique plongés dans une solution avec l'alcool méthylique met clairement en évidence l'influence de ce solvant. Des cristaux obtenus à partir de différentes solutions, dans l'alcool éthylique par exemple, et limités par le prisme prédominant, l'octaèdre et les deux tétraèdres, ont été portés dans une solution saturée de cyanure mercurique dans l'alcool méthylique. Par croissance lente le scalénoèdre

$\{\bar{2}1\bar{1}\}$ apparaît puis devient prédominant, l'importance des faces des deux tétraèdres diminue lentement, l'octaèdre regresse plus rapidement. Les faces du prisme de déforment et disparaissent (fig.I-5, I-6). Elles sont remplacées par une arête entre deux faces du scalénoèdre $\{\bar{2}11\}$ .L'essai inverse a été fait : des cristaux présentant le scalénoèdre très prédominant ont été plongés dans une solution saturée de cyanure mercurique dans divers solvants : l'alcool éthylique par exemple. Par croissance lente le scalénoèdre $\{\bar{2}11\}$ disparaît tandis que le prisme se développe et devient prédominant.

Nous avons cherché à obtenir les limites d'action de l'alcool méthylique sur le faciès des cristaux de cyanure mercurique en le diluant dans d'autres solvants ou en agissant sur la température.

Les formes d'équilibre des cristaux de cyanure mercurique en présence de solution dans l'alcool méthylique ont été recherchées en utilisant la méthode des oscillations de température : un cristal plongé dans une solution saturée est soumis à des oscillations autour de la température d'équilibre entre solution et cristal. Des expériences d'une durée de 15 à 20 jours ont été faites autour de 24°C, 31°C et 41°C, les oscillations étant de 1/2°C à 1°C. A 24°C le scalénoèdre $\{\bar{2}1\bar{1}\}$ est très prédominant, il est accompagné des deux tétraèdres, l'octaèdre est peu développé. A 31°C les ordres d'importance de ces différentes formes sont les mêmes, mais le développement du scalénoèdre $\{\bar{2}1\bar{1}\}$ est un peu moindre. A41°C les deux tétraèdres deviennent prédominants, le scalénoèdre $\{\bar{2}11\}$ et l'octaèdre ont des développements voisins.

De ces expériences il résulte que le scalénoèdre $\{\bar{2}11\}$ est une forme d'équilibre caractéristique des cristaux de cyanure mercurique obtenus à partir de solutions dans l'alcool méthylique : une élévation de température de 16°C diminue son développement mais ne l'élimine pas.

Des cristallisations ont été faites dans des mélanges d'alcool méthylique et d'alcool éthylique allant de 95cc de CH_3OH pour 5cc de C_2H_5OH à 5cc de CH_3OH pour 95cc de C_2H_5OH.

Pour les cristaux obtenus à faible sursaturation :

- avec 80% de CH_3OH le scalénoèdre est la forme prédominante, il est accompagné des deux tétraèdres et de l'octaèdre.
- avec 40% de CH_3OH le développement du scalénoèdre a diminué, son importance est du même ordre que celle des deux tétraèdres; le prisme existe, mais il est peu développé.
- avec 5% de CH_3OH le prisme est la forme prédominante. Les deux tétraèdres et l'octaèdre sont assez développés. Il existe toujours de très petites facettes du scalénoèdre. Les résultats de ces expériences montrent qu'une très faible proportion d'alcool méthylique est suffisante pour provoquer l'apparition du scalénoèdre $\{\bar{2}11\}$.

Conclusion sur l'action des différents solvants en milieu pur.

Dans la majorité des solutions, les formes qui apparaissent sont celles des cristaux obtenus à partir de phase vapeur. Le rôle de la plupart des solvants se limite à donner une prédominance de l'une ou l'autre d'entre elles, quelques uns en font apparaître de nouvelles.

Le scalénoèdre $\{\bar{1}32\}$ n'a été observé que sur les cristaux obtenus à partir de l'acétate de propyle et de l'acétate

de butyle. En vue de rechercher si l'existence de solvates ne permettrait pas de concevoir le mécanisme de cette modification de faciès nous avons étudié la cristallisation de ces solutions jusqu'à - 18°C, température au-dessous de laquelle nous n'avons pas pu descendre. Dans le domaine de température où nous avons opéré, les cristaux observés étaient tous des cristaux de cyanure mercurique.

Le scalénoèdre $\{\bar{2}1\bar{1}\}$ prédominant est caractéristique de l'action de l'alcool méthylique, il n'existe que sur les cristaux obtenus à partir de solutions dans ce solvant.

Le faciès des cristaux obtenus à partir de la phase vapeur ne met pas en évidence l'hémiédrie. On peut expliquer ce fait par des valeurs très voisines de l'énergie de surface des deux tétraèdres $\{11\bar{2}\}$ et $\{\bar{1}1\bar{2}\}$. La majorité des solvants est sans action sur leur développement relatif. L'intervention des solvants qui conduisent à la plus grande dimension de l'un des deux tétraèdres doit être motivée par une adsorption plus énergique sur celui qui est favorisé. Les fonctions chimiques des solvants organiques utilisés sont très variées mais il n'apparaît pas qu'elles jouent un rôle sur le faciès. De même la considération des moments dipolaires ne permet aucune classification.

I-3 Cristallisation à partir de solutions en présence d'impuretés.

Comme impuretés nous avons utilisé $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2, KCN et NaCN. Les pourcentages molaires d'impureté par rapport au cyanure mercurique varient de 1% à 20%.

L'action des impuretés est très limitée. Dans les solutions avec l'alcool éthylique, l'acétate d'éthyle et l'acétone, elles modifient peu le développement relatif des formes observées en milieu pur et n'en font pas apparaître de nouvelles. Dans ces solutions les halogénures mercuriques sont sans action sur le faciès des cristaux obtenus par croissance lente. Sur les cristaux obtenus par croissance rapide, certains peuvent provoquer une diminution du prisme : c'est le cas par exemple, de $HgCl_2$ employé avec l'acétate d'éthyle ou l'acétone.

Dans les solutions aqueuses les cyanures de sodium et de potassium ont une action nulle. Employés avec l'alcool méthylique ils conduisent à la disparition du scalénoèdre $\{\bar{2}11\}$ tandis que les halogénures de mercure ne font que diminuer son importance. On pourrait peut être envisager une explication de la manière suivante : dans $Hg(CN)_2$ chaque atome de mercure a pour voisins quatre atomes d'azote des autres molécules. Dans $Hg(CN)_2.CH_3OH$ il est environné par deux azotes et deux oxygènes de molécules CH_3OH. Les ions CN en solution ne viendraient-ils pas contrebalancer l'action des oxygènes et donc empêcher le développement du scalénoèdre $\{\bar{2}11\}$? Le fait qu'il existe un composé d'addition de $Hg(CN)_2$ avec l'acétonitrile pourrait être en accord avec cette hypothèse. Compte tenu de la disposition des molécules dans le cyanure mercurique cristallisé et des liaisons entre les molécules $Hg(CN)_2$ et CH_3OH du solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$, on peut penser que dans la structure cristalline du composé d'addition du cyanure mercurique avec l'acétonitrile les liaisons entre les molécules $Hg(CN)_2$ et CH_3CN se font par l'interaction d'atomes d'azote de molécules CH_3CN situés à proximité d'atomes de mercure des molé-

cules $Hg(CN)_2$. La détermination de la structure cristalline du composé d'addition de $Hg(CN)_2$ avec l'acétonitrile permettrait la vérification de cette hypothèse.

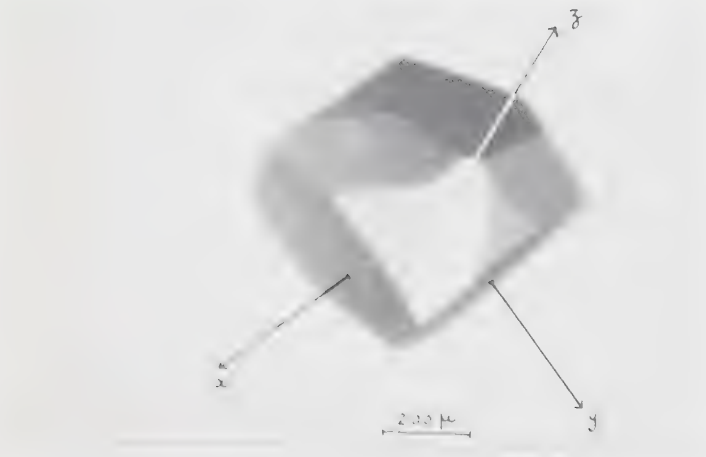


Fig.I.1

Cristal de cyanure mercurique obtenu à partir de phase vapeur. On voit des faces appartenant aux formes {100},{101} {112} , {$\bar{1}\bar{1}2$}.

Fig.I.2

Cristaux de cyanure mercurique obtenus à partir de solution dans l'acétone à forte sursaturation. Le prisme {100} est allongé, il est terminé par l'octaèdre {101}.

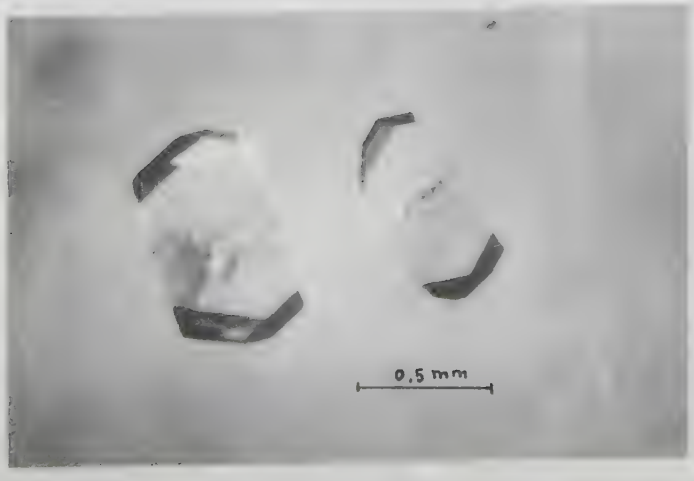


Fig.I.3

Cristaux de cyanure mercurique obtenus à partir de solution dans l'acétate de butyle. Le prisme {100} prédomine, il est accompagné des tétraèdres {112}, {$\bar{1}\bar{1}2$} et du scalénoèdre {$\bar{1}32$}.

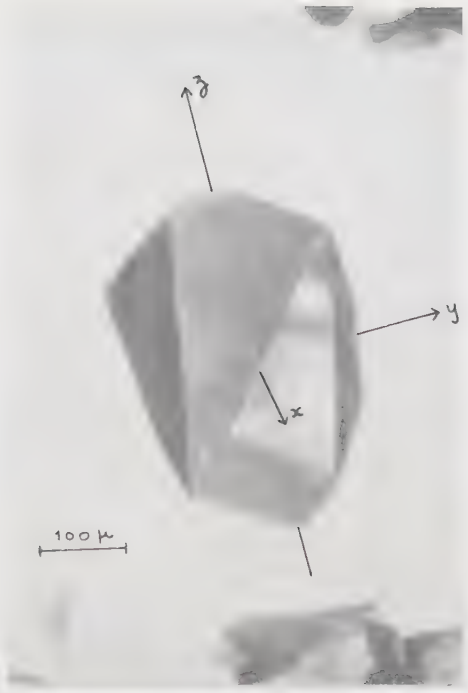


Fig.I.4

Cristal de cyanure mercurique obtenu à partir de solution dans l'alcool méthylique. Il est limité par le scalénoèdre $\{\bar{2}1\bar{1}\}$.

Fig.I.5

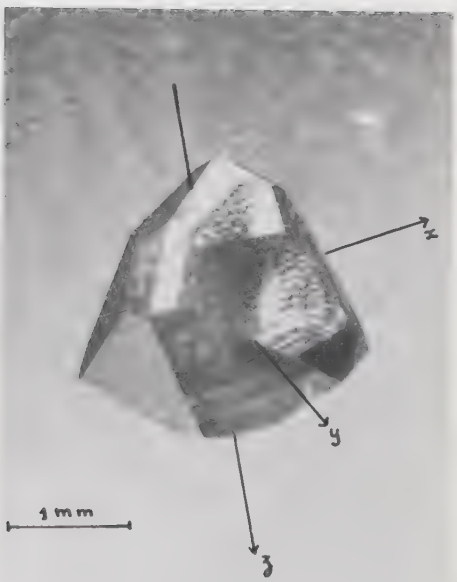


Fig.I.6

Développement du scalénoèdre $\{\bar{2}1\bar{1}\}$ sur les cristaux plongés dans une solution de cyanure mercurique dans l'alcool méthylique. Sur le cristal de la figure I.5, aux extrémités du prisme, en plus des faces de l'octaèdre {101} et des tétraèdres {112} et $\{\bar{1}1\bar{2}\}$ ont apparu des facettes du scalénoèdre $\{\bar{2}1\bar{1}\}$. Sur le cristal de la figure I.6 le scalénoèdre $\{\bar{2}1\bar{1}\}$ est prédominant, il est accompagné des tétraèdres et de l'octaèdre. Les faces du prisme ont disparu.

CHAPITRE II

RELATIONS ENTRE LA MORPHOLOGIE ET LA STRUCTURE. THEORIE DE HARTMAN. APPLICATION A $Hg(CN)_2$ et $Hg(CN)_2.CH_3OH$.

Lorsqu'une structure est connue ainsi que son orientation absolue par rapport à la morphologie dans le cas d'un cristal non centrosymétrique, la théorie de Hartman (1953, 1963) permet de déduire la terminaison atomique des faces.

Avant d'appliquer les principes de cette théorie au cas du cyanure mercurique et du solvate de cyanure mercurique avec l'alcool méthylique, nous allons les rappeler dans leurs grandes lignes.

II-1 Rappel de la théorie de Hartman.

Basée sur des considérations énergétiques la théorie de Hartman établit des relations entre la structure et la morphologie des cristaux. Elle permet de déduire toutes les faces qui peuvent croître couche après couche lorsque la croissance s'effectue à partir de solution ou de vapeur, à faible sursaturation et sans action d'impuretés. Une couche de croissance appelée tranche, est telle que de fortes liaisons existent entre toutes les particules qui la composent. Chaque particule présente avec ses plus proches voisines un ensemble de liaisons, à partir desquelles Hartman et

Perdok (1955) ont défini la notion de P.B.C. "Periodic bond chains". Ces chaînes périodiques s'étendent selon des directions déterminées dans chaque cas, à travers toute la structure.

Les propriétés d'une tranche sont les suivantes : son épaisseur minimum correspond à l'espacement d_{hkl} ; sa composition est celle de la formule chimique du cristal : elle contient des P.B.C. suivant deux ou plusieurs directions et dans le cas des cristaux ioniques, elle ne possède pas de moment dipolaire ayant une composante perpendiculaire à son plan. Dans la notation des espacements d_{hkl} le symbolisme utilisé pour les hkl correspond aux extinctions des rayons X.

Classification des faces.

Suivant l'existence ou l'absence de P.B.C. à l'intérieur des périodes énergétiques d_{hkl} les faces peuvent être classées en trois groupes : les faces F (flat faces), les faces S (stepped faces) et les faces K (kinked faces).

Une face F est parallèle à deux ou plusieurs P.B.C., elle croît tranche après tranche, chaque tranche ayant les propriétés énoncées plus haut.

Les faces S sont celles dont la couche d_{hkl} ne contient qu'une seule direction de P.B.C.

Une face K ne contient aucun P.B.C. par période énergétique d_{hkl}.

Propriétés des P.B.C.

Les propriétés des P.B.C. découlent des considérations précédentes. Les P.B.C. lient toutes les particules de la tranche

dont ils font partie et ont même composition que la structure. Dans un P.B.C. les liaisons se répètent suivant une période au maximum égale au paramètre de la rangée à laquelle il est parallèle. La force de la chaîne est déterminée par la plus faible des liaisons qu'elle comprend.

Dans la plupart des cas un P.B.C. est caractérisé par l'intersection de deux tranches. Cependant les atomes communs à deux tranches ne forment pas toujours un P.B.C.

Le développement des faces S se fait à partir d'un P.B.C. mais pour les cristaux ioniques il ne peut exister un moment dipolaire avec une composante normale à la direction de ce P.B.C. Lorsqu'il y a plusieurs chaînes par maille, la projection de chaque chaîne, vue en bout, peut présenter un moment dipolaire. Dans ce cas on peut réunir deux chaînes de manière à annuler la composante du moment dipolaire perpendiculaire à la direction des chaînes.

Conclusion.

A partir de solution ou de vapeur, lorsque la sursaturation est faible, et que les impuretés sont sans action, les faces F sont les faces les plus développées, et leur aspect est lisse puisqu'elles croissent tranche après tranche.

Le développement d'une face S ou K causé par l'action d'une impureté peut s'expliquer par la formation d'une couche d'adsorption et de chaînes reliant des atomes du cristal et de l'impureté. Le mécanisme de croissance de la face considérée est alors selon Hartman et Kern (1963,1964) celui d'une face F. La

théorie de Hartman permet d'expliquer, sur la base des énergies d'attachement, le faciès des cristaux centrosymétriques mais pour traduire un comportement souvent différent des formes mérièdres complémentaires d'un cristal non centrosymétrique, on doit faire appel à des considérations supplémentaires.

Une interprétation de la morphologie des cristaux appartenant aux mériédries non centrées peut être obtenue à condition de tenir compte de la structure superficielle des faces cristallines. C'est ce qui a été fait par Wells (1949) dans le cas particulier du résorcinol ou par Kern et Monier (1955) dans un cadre plus général.

II-2 Relations entre la morphologie du cyanure mercurique et sa structure cristalline suivant la théorie de Hartman.

Structure du cyanure mercurique.

Le cyanure mercurique cristallise dans l'hémiédrie tétraédrique du système quadratique (groupe spatial $I\bar{4}2d$, n° 122). Il est uniaxe négatif. Sa maille contient 8 molécules. Les paramètres précisés par Hvoslef sont a_o = 9,643 Å et c_o = 8,88 Å. Les positions des atomes de mercure ont été indiquées par Hassel (1926). Zdanof et Shugam (1945) ont déterminé la position des atomes de carbone et d'azote au moyen des rayons X. Les coordonnées numériques ont été précisées par Hvoslef (1958) qui a utilisé la diffraction des neutrons.

Tableau (II-1)

	x	y	z	Positions de Wyckoff
Hg	0,3125	1/4	1/8	8d
C	0,197	0,047	0,159	16e
N	0,212	-0,073	0,183	16e

Cette structure est principalement moléculaire cependant les quatre atomes d'azote qui entourent chaque atome de mercure s'en trouvent à des distances qui sont pour deux d'entre eux 2,70 Å, pour les deux autres 3,07 Å. La dernière correspond à la distance Van der Waals.

On peut interpréter les liaisons entre mercure et azote à 2,70 Å, c'est-à-dire 0,37 Å plus courtes que la distance Van der Waals, comme partiellement dues à une attraction électrostatique; différentes configurations de résonance peuvent être envisagées, laissant une faible charge positive sur le mercure.

Nous considérons donc deux sortes de liaisons entre les molécules et nous les appelons la liaison "a" et la liaison "b". La liaison "a" lie deux molécules dont l'atome de mercure de l'une se trouve à 2,70 Å de l'atome d'azote de l'autre. La liaison "b" intervient entre deux molécules $Hg(CN)_2$ dont l'atome de mercure de l'une est à 3,07 Å d'un atome d'azote de l'autre. Chaque molécule $Hg(CN)_2$ est attachée à ses voisines par 4 liaisons "a" et 4 liaisons "b". Pour la simplification des figures et du texte, chaque molécule sera caractérisée par son atome de mercure. Le tableau (II-2) donne

les différentes liaisons existant entre les molécules. Le symbolisme utilisé pour la caractérisation des atomes dans les tableaux, dessins et définitions des chaînes est le suivant : les atomes de la maille origine sont indiqués par un nombre qui leur est affecté arbitrairement; les atomes des mailles qui se déduisent de la maille origine par une translation [u v w] sont caractérisés par le nombre correspondant à celui de l'atome de la maille origine dont ils s'obtiennent par la translation [u v w] , et l'on ajoute au nombre le symbolisme de la translation. Ainsi III [001] caractérise l'atome de la maille obtenue à partir de la maille origine par la translation [001] et qui se déduit de III de la maille origine par cette même translation. III [00$\bar{1}$] serait déduit de III par une translation de sens opposé à la précédente.

Tableau (II-2)

liaison "a"	liaison "b"
I - III [001]	I - III [011]
I - IV	I - IV [010]
I - VII [001]	I - VIII
I - VIII [$\bar{1}$00]	I - VII [$\bar{1}$01]
II - III [010]	II - III
II - IV [010]	II - IV
II - VII	II - VIII
II - VIII [$\bar{1}$00]	II - VII [$\bar{1}$00]
III - VI	III - VI [$\bar{1}$00]
III - V [00$\bar{1}$]	III - V [$\bar{1}$0$\bar{1}$]
IV - V [$\bar{1}$00]	IV - V
IV - VI [$\bar{1}$00]	IV - VI
V - VIII	V - VIII [0$\bar{1}$0]
V - VII [001]	V - VII [0$\bar{1}$1]
VI - VIII [0$\bar{1}$0]	VI - VIII
VI - VII [0$\bar{1}$0]	VI - VII

L'étude du type des faces suivant les différentes zones sera faite à l'aide des projections parallèles aux axes de zone correspondants.

Projection parallèlement à [001] (fig. II-1)

Il y a deux chaînes [001] par maille. Leur période contient les liaisons b + b + a + a. Ce sont les chaînes : VII - VI - VIII - V - VII [001] (la chaîne indiquée sur la figure II.1 se déduit de celle-ci par la translation [100])et III - II - IV - I - III [001] . La couche d'épaisseur d_{100} contient des chaînes [001] liées entre elles par des chaînes [010] , entre autres V - VII [001] - V [010] . Cette couche a donc les caractéristiques d'une tranche, la face (100) est une face F. En considérant les liaisons que forment les molécules appartenant à la tranche extérieure au cristal avec les molécules constitutives du cristal on trouve que l'énergie moyenne d'attachement sur cette face est (a + b). Les chaînes [001] ne sont pas contenues dans la couche d'épaisseur d_{220}, la face (110) est donc du type K.

Projection parallèlement à [010](fig. II.2)

Chaque maille contient quatre chaînes [010] formées des liaisons a + b, par exemple : II - IV [010] - II [010] .

Nous retrouvons la tranche d_{200} dans laquelle les chaînes [010] sont reliées entre elles par des chaînes [001] . Dans une couche d'épaisseur d_{101} les chaînes [010] sont reliées par des chaînes $\left[1/2,\ 1/2,\ \bar{1}/2\right]$, par exemple celle qui prend les molécules : IV - II - VII . La chaîne $\left[1/2,\ 1/2,\ \bar{1}/2\right]$ tracée sur la figure se déduit de celle-ci en lui appliquant la translation [001] . La face (101) est donc une face F. L'énergie moyenne d'attachement sur cette face est $\frac{2a + 4b}{3}$.

Suivant le plan (001) la période énergétique d'épaisseur d_{004} ne contient pas de chaîne [010] , la face (001) est donc une face K.

Projection parallèlement à $[20\bar{1}]$ (fig. II.3)

Toutes les molécules sont liées entre elles par des chaînes $[20\bar{1}]$ formées des liaisons b + a + a + b. Nous avons, entre autres, la chaîne qui passe, sur la figure, par : VI $[\bar{1}01]$ - III [001] - V [000] - IV [100] - VI [100] . Nous retrouvons une tranche parallèle au prisme, d'épaisseur d_{020}, dans laquelle les chaînes $[20\bar{1}]$ sont reliées par d'autres chaînes, par exemple la chaîne [001] tracée sur la figure et qui se déduit de la chaîne : III - VI - IV - V - III [001] , en lui appliquant la translation [100] .

La couche d'épaisseur d_{112} contient des chaînes $[20\bar{1}]$ et $[1/2, 1/2, \bar{1}/2]$, par exemple : I - III [001] - VI $[\bar{1}01]$ - VIII $[\bar{1}\bar{1}1]$ I $[\bar{1}\bar{1}1]$. Sur la figure II.3 est tracée la chaîne qui se déduit de cette chaîne $[1/2, 1/2, \bar{1}/2]$ en lui appliquant la translation [010]. La couche d_{112} forme donc une tranche. (112) est une face F, de même que $(1\bar{1}2)$. L'énergie moyenne d'attachement sur ces faces est a + b.

Un P.B.C. $[20\bar{1}]$ est contenu dans l'intersection des deux tranches (112) et (020). La face S_1 sera (132), dont l'épaisseur de couche d_{132} contient seulement des P.B.C. $[20\bar{1}]$.

Projection parallèlement à $[11\bar{1}]$ (fig.II.4)

La période des chaînes $[1/2, 1/2, \bar{1}/2]$ correspond au paramètre de la rangée $[11\bar{1}]$. Elles sont formées des liaisons b + a et

relient par exemple les molécules IV - II - VII.

Sur cette projection nous retrouvons les tranches des faces F (112), (011) et (101). Entre les faces $(0\bar{1}\bar{1})$ et (101) les faces S_1 et S_2 seraient $(1\bar{1}0)$ et $(2\bar{1}1)$. L'épaisseur de la couche $d_{2\bar{2}0}$ ne contient pas de P.B.C. $[1/2, 1/2, \bar{1}/2]$. La face $(1\bar{1}0)$ est donc une face K et la face $(2\bar{1}1)$ également. Le profil de $(2\bar{1}1)$ est formé de deux périodes de (101) et une période de $(0\bar{1}\bar{1})$.

Conclusion

Les formes F sont donc au nombre de quatre, le prisme {100} , l'octaèdre {101} et les deux tétraèdres {112} et $\{\bar{1}\bar{1}\bar{2}\}$.

Les cristaux de cyanure mercurique obtenus à partir de la phase vapeur sous pression réduite présentent ces seules formes F avec des développements équivalents. Les énergies d'attachement exprimées avec les liaisons considérées ont des valeurs voisines pour les 4 formes F : elles sont a + b pour les tétraèdres et le prisme, et du même ordre pour l'octaèdre.

Dans la majorité des cas à partir des différentes solutions que nous avons utilisées, les formes des cristaux obtenus (Griffon et Monier 1960) sont ces mêmes formes F, l'action des solvants les faisant parfois disparaître ou prédominer. Il existe cependant quelques exceptions, c'est-à-dire que dans certains solvants apparaissent des formes autres que les formes F, ce sont les formes $\{\bar{1}32\}$ et $\{\bar{1}2\bar{1}\}$.

Le scalénoèdre $\{\bar{1}3\bar{2}\}$ observé sur les cristaux obtenus à partir de solutions de cyanure mercurique dans l'acétate de propyle et l'acétate de butyle est une forme S_1. Sa présence comme forme de faible sursaturation peut être expliquée par une action du solvant provoquant un blocage des faces de cette forme.

La prédominance du scalénoèdre $\{\bar{1}2\bar{1}\}$, forme K de profil S_2, sur les cristaux obtenus à partir des solutions dans l'alcool méthylique peut s'expliquer par un mécanisme assez particulier, décelable à partir de la mise en évidence du solvate $Hg(CN)_2CH_3OH$. Cependant les autres solvants avec lesquels se forment des solvates ne provoquent pas de modification du faciès des cristaux de cyanure mercurique. Nous avons vu que, en présence de dioxane, d'acétonitrile, de butanediol 1-4 et de tétrahydrofurane n'apparaissent pas de formes autres que les formes F.

Le chapitre suivant sera consacré aux solvates du cyanure mercurique avec le tétrahydrofurane d'une part et l'alcool méthylique d'autre part, ainsi qu'à une interprétation de la morphologie des cristaux de cyanure mercurique issus des solutions correspondantes. Pour une étude plus approfondie de l'action très particulière du solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$, nous avons établi sa structure cristalline. Cette détermination nous a permis d'obtenir par application de la théorie de Hartman, les relations entre morphologie et structure du solvate. Les résultats obtenus sont décrits dans la troisième partie de ce chapitre.

II-3 Déduction de la morphologie du solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$ à partir de sa structure au moyen de la théorie de Hartman.

Les résultats de l'étude morphologique expérimentale seront donnés en détails au chapitre III. Signalons simplement que les cristaux sont tabulaires, limités par le pinacoïde $\{100\}$ prédominant et les prismes $\{011\}$, $\{101\}$ et $\{201\}$.

Le solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$ est orthorhombique, il cristallise avec le groupe spatial P n m a (n°62). Il y a quatre unités complexes $Hg(CN)_2.CH_3OH$ par maille. Les molécules $Hg(CN)_2$ et CH_3OH sont situées en position 4c, dans les miroirs m, c'est-à-dire avec y = 1/4 et y = 3/4.

Dans les molécules $Hg(CN)_2$ approximativement linéaires un atome d'azote est lié à deux atomes de mercure de molécules voisines. L'autre atome d'azote est attaché par une liaison hydrogène à l'oxygène de la molécule CH_3OH située dans le même miroir m, à une distance de 2,8 Å. L'environnement de chaque atome de mercure est octaédrique : deux atomes d'azote sont situés à la distance de 2,9 Å et deux atomes d'oxygène à la distance 2,9 Å, ils s'ajoutent aux deux atomes de carbone de la molécule.

Dans les P.B.C. deux types de chaînes seront rencontrés : d'une part les chaînes où les molécules $Hg(CN)_2$ sont liées par l'interaction entre mercure de l'une et azote de l'autre, les molécules CH_3OH se fixant aux premières par des liaisons Hg-O; d'autre part les chaînes où les molécules $Hg(CN)_2$ constitutives sont attachées alternativement par Hg-N et par l'intermédiaire des liaisons Hg-O et O-H...N. Dans ces dernières chaînes, deux molécules CH_3OH lient deux molécules $Hg(CN)_2$ parallèles.

Pour déterminer les diverses faces F nous utiliserons les projections parallèles aux différentes zones. Dans la suite du texte et sur les figures, les molécules $Hg(CN)_2$ seront caractérisées par le numéro de leur atome de mercure et les molécules CH_3OH seront appelées A, B, E et D.

Projection parallèlement à [010] (fig. II-5)

Les P.B.C. [010] prennent les molécules (I - A) - (II - B [010]) - (I [010] - A [010]) et (III - E [0$\bar{1}$0]) - (IV - D) - (III [010] - E); leur période est [010] ; ils sont au nombre de deux par maille et utilisent les liaisons intermoléculaires Hg-N. Toutefois les CH_3OH qui leur sont adjoints doivent intervenir pour renforcer la cohésion de molécules $Hg(CN)_2$ à distance [010] , si l'on met en jeu l'interaction Hg I - A - Hg I [010].

Dans la couche d'épaisseur d_{200} ces P.B.C. [010] sont liés entre eux par des chaînes [011] : (I - A) - (II - B [010]) - (I [011] - A [011]) et [001] : (I - A) - (II - B) - (I [001] - A [001]). Cette couche est une tranche et la face (100) est une face F.

Dans la couche d'épaisseur $d_{10\bar{1}}$ les P.B.C. [010] sont liés par des chaînes [111] :

$$IV\ [\bar{1}0\bar{1}] \begin{matrix} \nearrow A \\ \searrow D\,[\bar{1}0\bar{1}] \end{matrix} I - II \begin{matrix} \nearrow E \\ \searrow B\ [010] \end{matrix} III\ [010] - IV\ [010] \begin{matrix} \nearrow A\ [111] \\ \searrow D\ [010] \end{matrix} I\ [111]$$

donc la face $(10\bar{1})$ est une face F.

Les faces F sont (100) et $(10\bar{1})$. Pour former les faces S dans cette zône il faut grouper deux chaînes [010] afin d'obtenir une chaîne sans moment dipôlaire normal. A partir de ces groupements la face S_1 est $(20\bar{1})$, l'épaisseur de la couche $d_{20\bar{1}}$ contient les P.B.C. [010] .

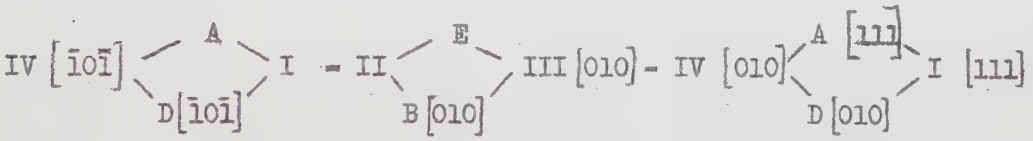
Projection parallèlement à [011] (fig.II.6)

Les chaînes [011] sont décrites avec les molécules : (I - A) - (II - B [010]) - (I [011]- A [011]) et (III - E [0$\bar{1}$0]) (IV - D) - (III [011]- E [001]). Elles sont au nombre de deux par maille, et les liaisons à l'intérieur des chaînes se font par les atomes de mercure et d'azote de deux molécules $Hg(CN)_2$.

Sur cette projection nous retrouvons la tranche d_{200}. La couche d'épaisseur $d_{01\bar{1}}$ contient des chaînes [111] , cette couche est donc une tranche. Les faces F de cette zone sont (100) et (01$\bar{1}$).

Projection parallèlement à [111] (fig.II.7)

Les chaînes [111] prennent les molécules :



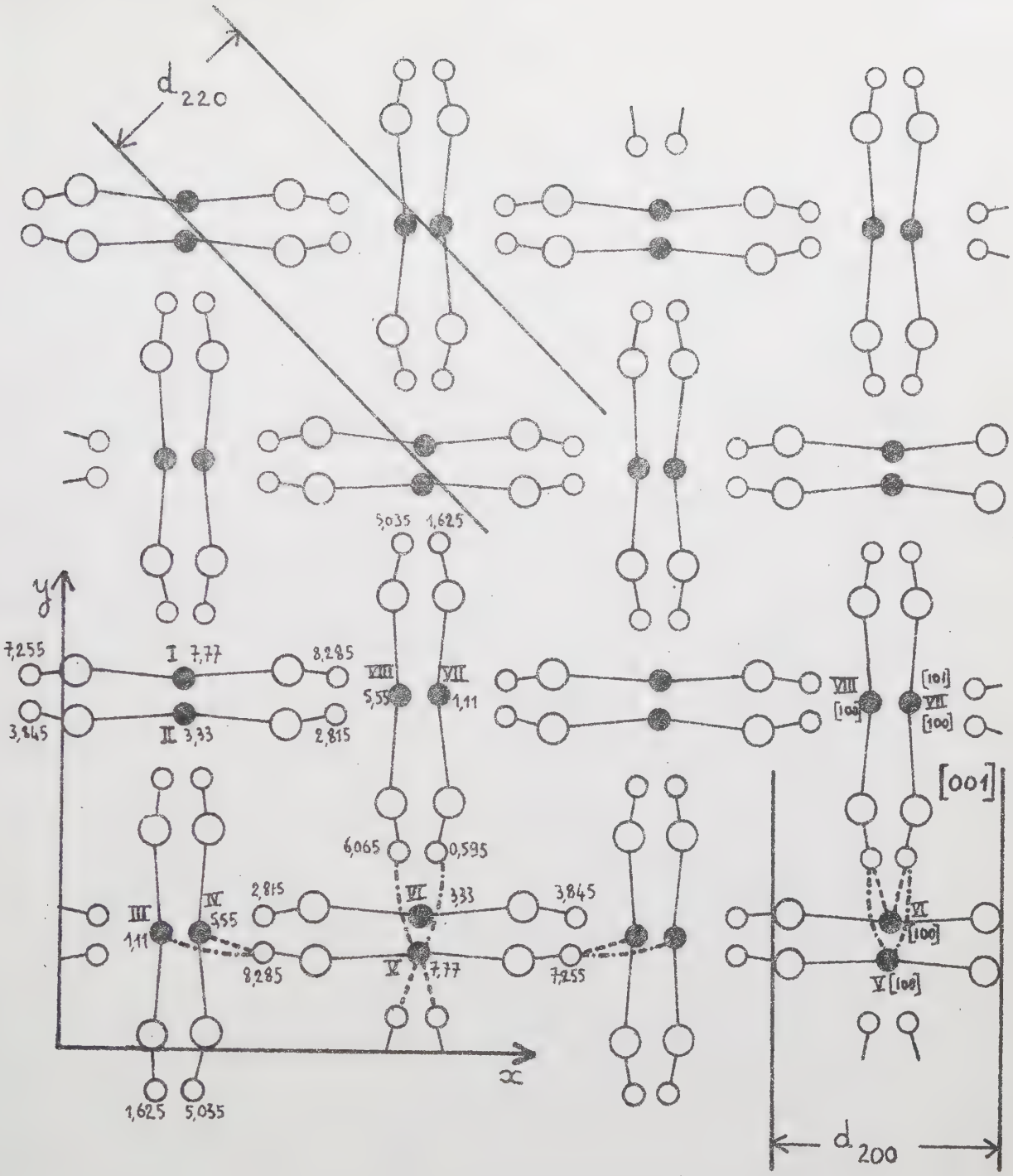
il y en a une par maille, les liaisons à l'intérieur de ces chaînes sont assurées tantôt par les atomes de mercure et d'azote de deux molécules $Hg(CN)_2$ voisines, tantôt par l'intermédiaire de liaisons O - H...N et Hg - O.

Sur cette projection nous retrouvons les tranches d'épaisseur $d_{01\bar{1}}$ et $d_{10\bar{1}}$. Les faces F de cette zône sont (01$\bar{1}$) et (10$\bar{1}$).

Conclusion

Les formes F déduites à partir de la structure du solvate $Hg(CN)_2CH_3OH$ par l'application de la théorie des P.B.C. sont

le pinacoïde {100} ainsi que les prismes {101} et {011} . Ces trois formes F sont effectivement celles que nous avons observées sur les cristaux. Elles sont accompagnées par le prisme {201} qui est une forme S dans la zone [010] .

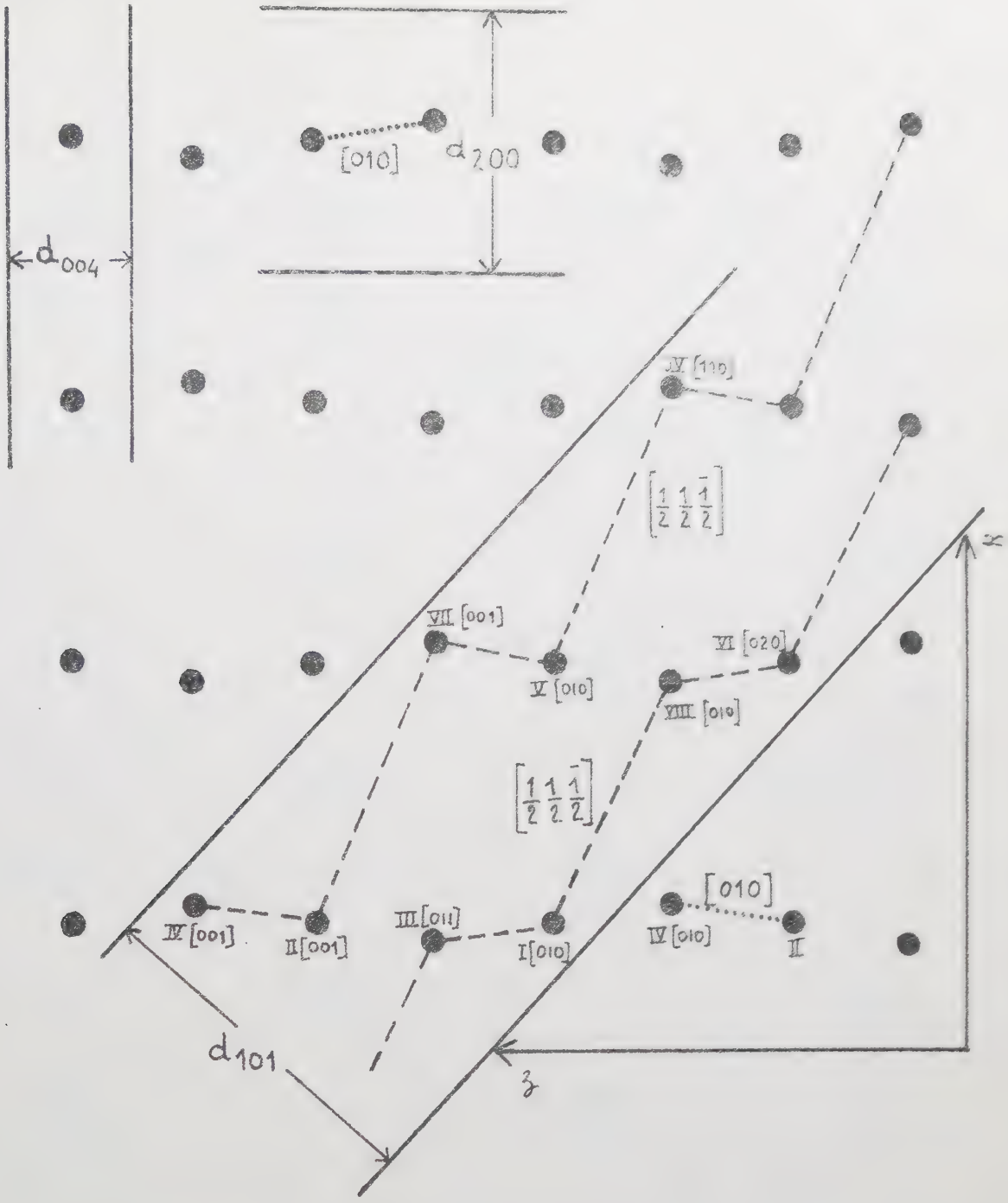


● Hg ○ C ○ N

—·—·— Liaison a ------ Liaison b

$Hg(CN)_2$. Projection parallèlement à [001].

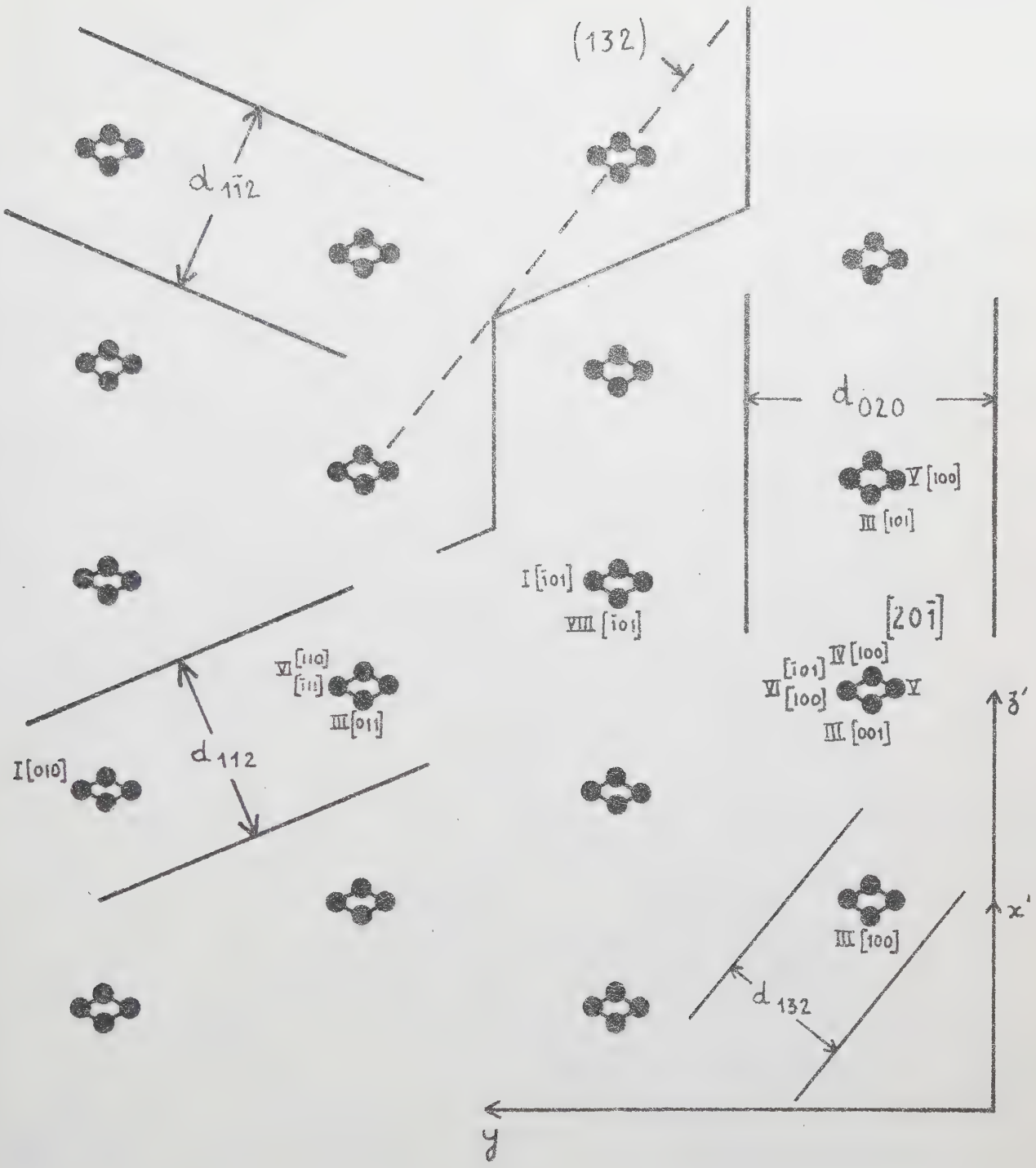
Fig.II.1



$Hg(CN)_2$. Projection parallèlement à $[010]$.

Les Hg seuls sont figurés.

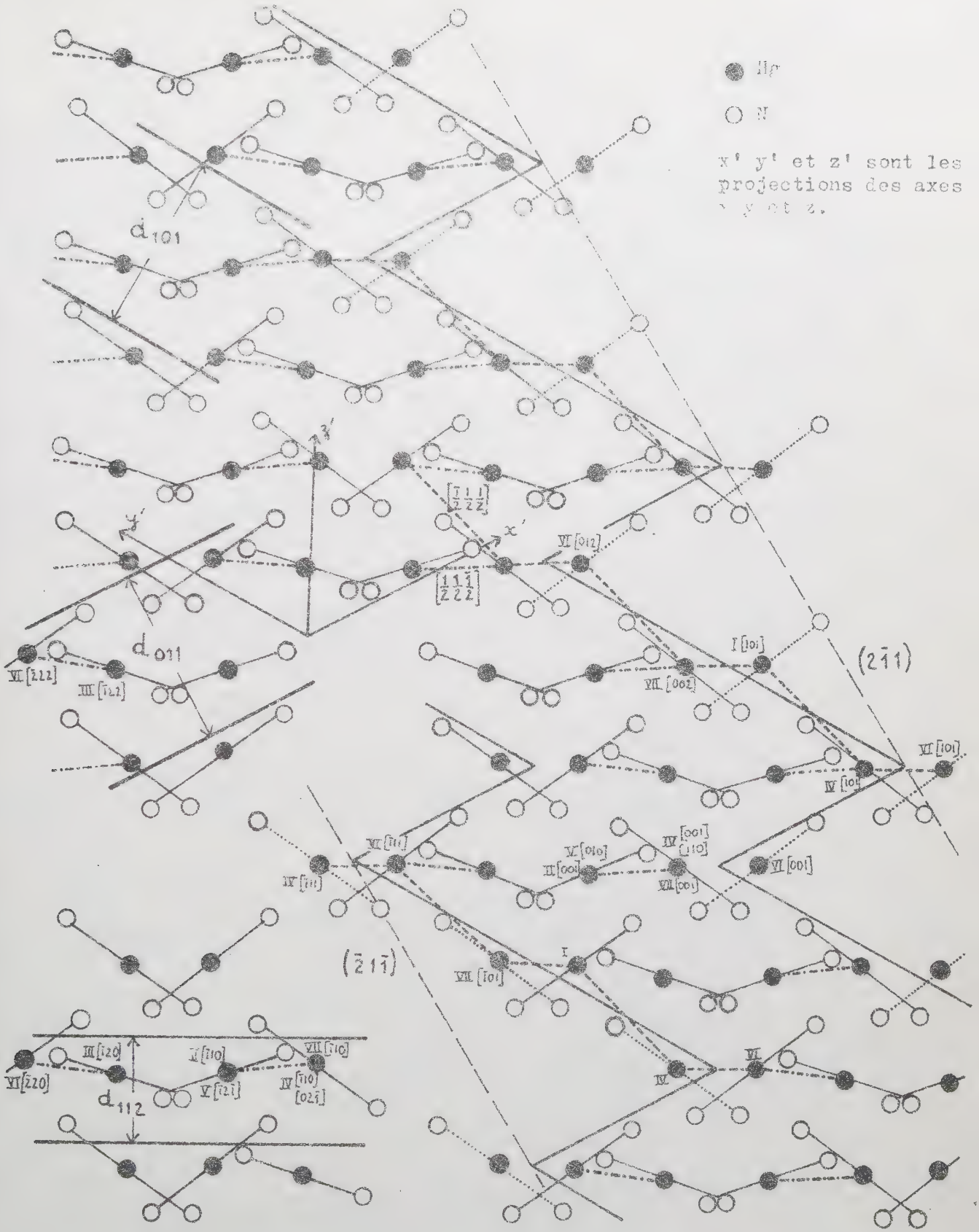
Fig.II.2



$Hg(CN)_2$. Projection parallèlement à [20$\bar{1}$].

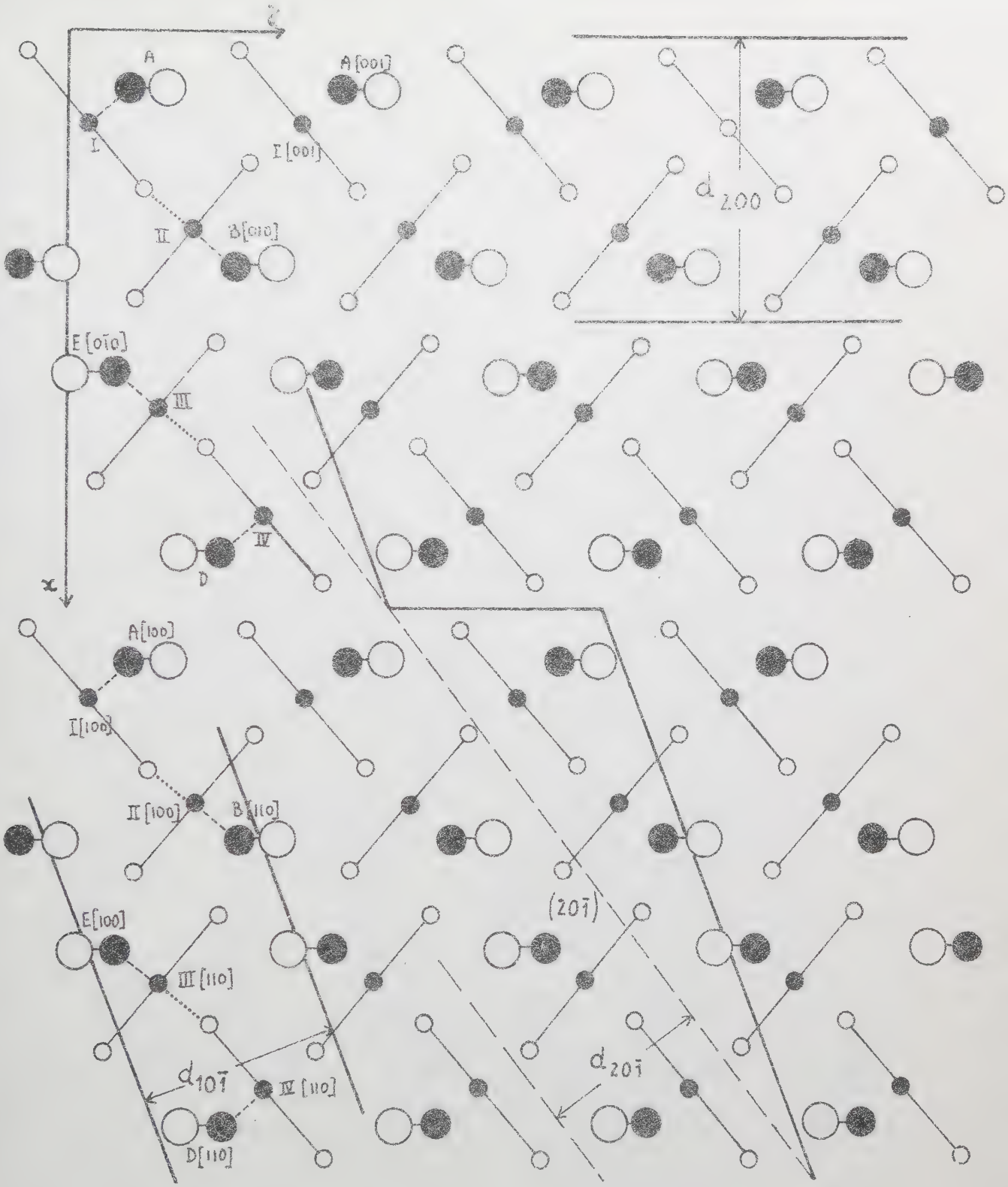
Les Hg seuls sont figurés
x' et z' sont les projections des axes x et z .

Fig.II.3



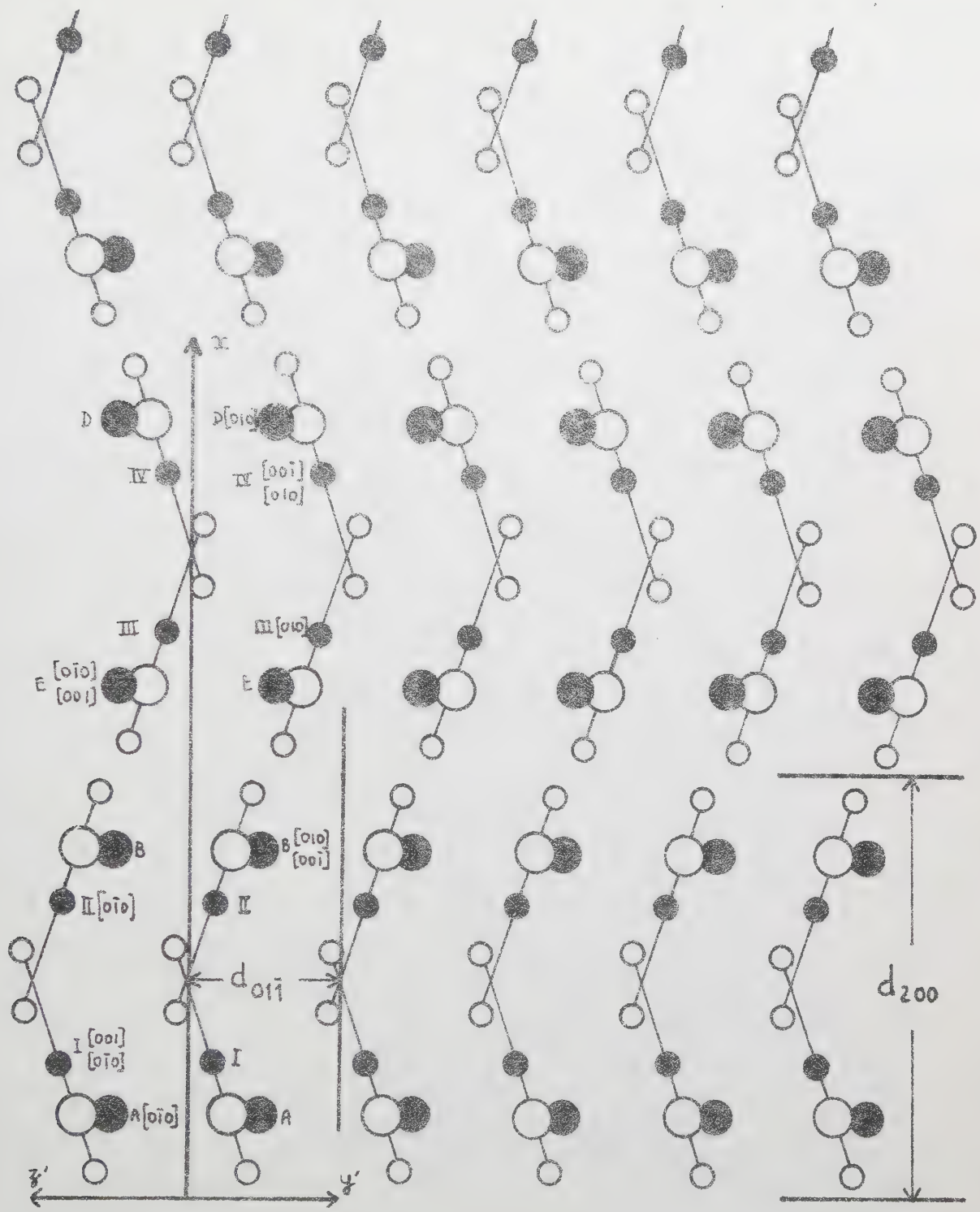
$Hg(CN)_2$. Projection parallèlement à $\left[11\bar{1}\right]$.

Fig.II.4



$Hg(CN)_2.CH_3OH$. Projection parallèlement à [010].

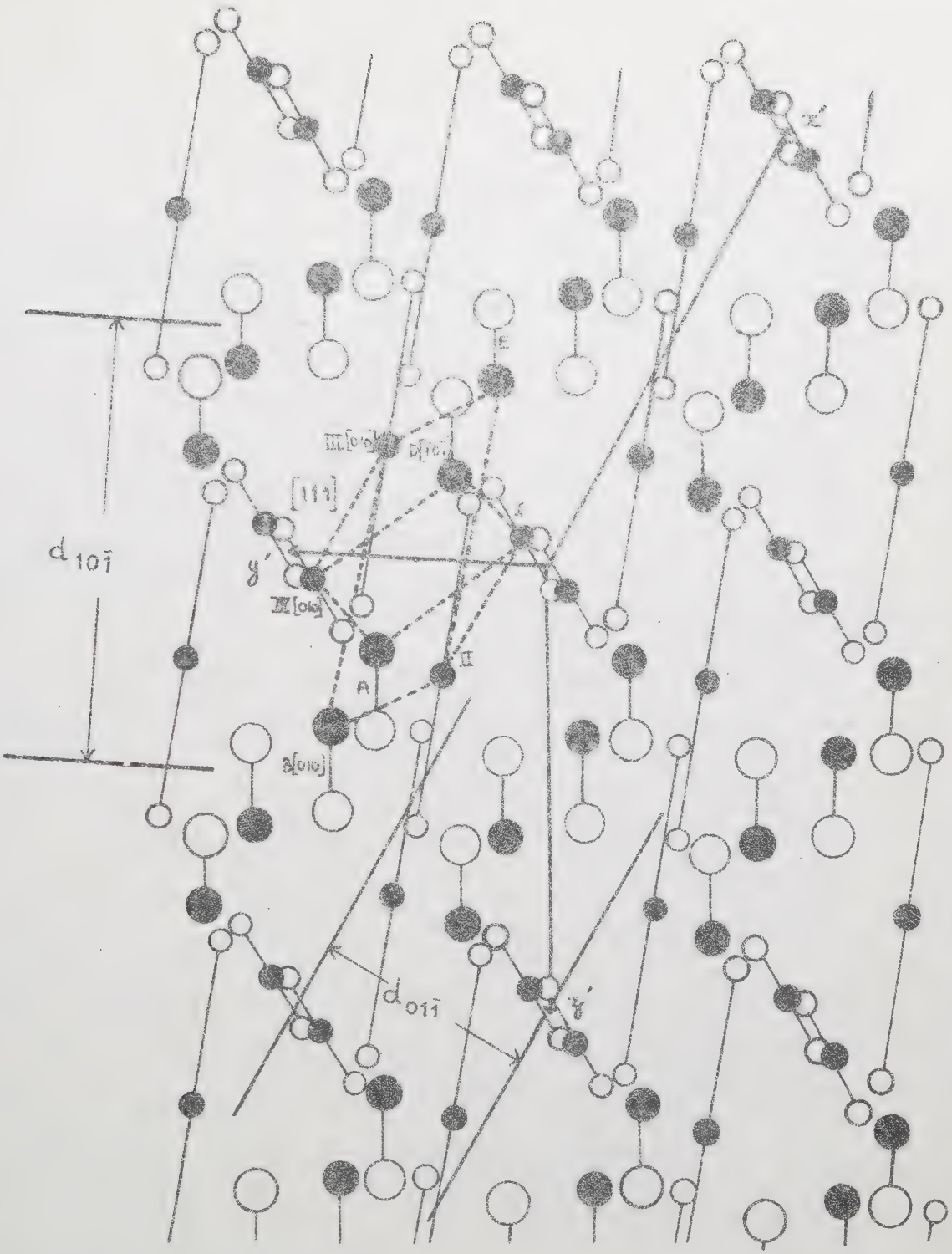
Fig.II.5



$Hg(CN)_2.CH_3OH$. Projection parallèlement à $[011]$.

y' etz' sont les projections des axes y et z .

Fig.II.6



$Hg(CN)_2.CH_3OH$. Projection parallèlement à $[111]$.

x' y' et z' sont les projections des axes x y et z

Fig.II.7

CHAPITRE III

ETUDE DES SOLVATES $Hg(CN)_2$, 0,5 TETRAHYDROFURANE et $Hg(CN)_2$, CH_3OH; LEURS RELATIONS AVEC LE CYANURE MERCURIQUE.

III - 1 : Tétrahydrofuranate de cyanure mercurique.

Obtention et domaine de stabilité.

L'évaporation d'une solution de cyanure mercurique dans le tétrahydrofurane à température ordinaire donne lieu à la croissance de cristaux de solvate. Ces cristaux sont incolores et transparents ils se décomposent à l'air libre.

Pour déterminer la température de leur transformation en cyanure mercurique, dans la solution même, nous avons utilisé une cuve chauffante. Des cristaux de solvate ajoutés à une solution saturée ne subissent pas de changement de composition tant que la température ne dépasse pas 76°C. A 76,9°C les cristaux de solvate se dissolvent tandis que des cristaux de cyanure mercurique apparaissent et se développent rapidement.

Composition

La détermination de la perte de poids de cristaux après un chauffage à 100°C nous a permis de connaître leur composition en tétrahydrofurane et cyanure mercurique.

Le tableau (III - 1) donne les résultats des pesées faites sur dix cristaux et les formules obtenues.

Tableau (III - 1)

Poids de cristal de solvate.	Perte de poids	Formule obtenue
1,7310 g	0,3290 g	$Hg(CN)_2$ 0,82 tétrahydrofurane
0,1630	0,0310	0,82
0,2014	0,0385	0,83
0,7170	0,1370	0,83
0,0890	0,0170	0,83
0,0780	0,0152	0,85
0,1180	0,0230	0,85
0,7580	0,1480	0,85
0,7009	0,1385	0,86
0,1676	0,0330	0,86

La formule déterminée est $Hg(CN)_2$.0,84 tétrahydrofurane. La composition non stoechiométrique de ce complexe suggère que les molécules de tétrahydrofurane pourraient jouer dans cette structure un rôle analogue à celui des hydrocarbures dans les complexes qu'ils forment avec l'urée et la thiourée.

Pure, la thiourée cristallise dans le système orthorhombique. Elle forme de nombreux composés d'addition dans lesquels le rapport molaire de la thiourée au corps ajouté est souvent non stoechiométrique. Dans ces complexes les molécules de thiourée forment un squelette hexagonal et délimitent des canaux qui peuvent

contenir des molécules de cyclohexane par exemple (Lennó 1954). L'assemblage des molécules de thiourée, plus lâche que celui qui existe dans la structure de la thiourée pure, est stabilisé par le corps qui s'adsorbe; si faibles soient-elles les liaisons thiourée-paraffine sont indispensables à la stabilité de l'édifice.

Morphologie.

Les cristaux de solvate $Hg(CN)_2$.0,84 tétrahydrofurane sont uniaxe positif et leur faciès correspond à l'holoédrie du système quadratique.

Les formes de cristallisation très rapide sont le prisme {110} et la dipyramide tétragonale {101}. La sursaturation diminuant le prisme {100} apparaît (fig.III.1) et son développement peut devenir équivalent à celui du prisme {110}. A plus faible sursaturation apparaissent les dipyramides tétragonales {301} et {111} et la dipyramide ditétragonale {211} dont les développements restent inférieurs à ceux des trois premières formes. Une croissance très lente fait apparaître de très petites facettes de prisme ditétragonal {120} et de pinacoïde{001}. Les indices des différentes formes sont déduits des mesures effectuées au goniomètre optique et des paramètres de la maille déterminés par les rayons X. Les valeurs des angles entre faces obtenues par la goniométrie et par le calcul à partir des paramètres de la maille sont en bon accord (voir Tableau III.2). Les imprécisions sur les valeurs mesurées viennent de l'artifice que nous avons dû employer en raison de l'altération des cristaux de solvate à l'air libre.

Les cristaux de solvate, retirés de la solution dans laquelle ils se développent, se décomposent rapidement à l'air libre. Ils conservent leur forme malgré le départ de tétrahydrofurane et leurs faces deviennent ternes. Les mesures goniométriques ont été réalisées par réflexions sur des parcelles de lamelles couvre-objets fixées aux faces cristallines par des traces d'huile. Dans le tableau (III-2) sont rassemblés les résultats des mesures faites sur neuf cristaux différents. Les valeurs indiquées sont les moyennes arithmétiques des différentes mesures, la quatrième colonne est relative au nombre de mesures effectuées sur des faces équivalentes.

Tableau (III-2)

Angles	Valeur calculée	Valeur mesurée	Nombre de mesures
$(111) : (1\bar{1}0)$	42°45'	42°57' ±1°	6
$(10\bar{1}) : (\bar{1}01)$	74°49'	74°42' ±44'	8
$(101) : (30\bar{1})$	29°02'	29°20' ±44'	8
$(21\bar{1}) : (\bar{2}\bar{1}1)$	119°22'	120°44' ±68'	3
$(211) : (12\bar{1})$	31°42'	31°08' ±37'	3
$(210) : (1\bar{1}0)$	18°26'	18°41'	1
$[1\bar{1}\bar{1}] : [001]$*	118°24'	118°10' ±20'	12

*mesures effectuées au microscope.

Détermination des paramètres de la maille.

Les cristaux de tétrahydrofuranate de cyanure mercurique ont pu être conservés dans une enceinte formée d'une lamelle couvre-objet et d'une feuille de cellophane assemblées par une colle insoluble dans le tétrahydrofurane. La décomposition des cristaux en surface au moment de leur mise en place a été évitée en opérant dans une atmosphère riche en tétrahydrofurane. Les cristaux de solvate ainsi protégés peuvent se conserver plusieurs jours. Nous avons utilisé une anticathode de molybdène et ensuite de cuivre afin d'obtenir une meilleure précision.

Les clichés effectués conduisent aux valeurs suivantes des paramètres : $a = 13,63 \pm 0,06$ Å ; $c = 10,42 \pm 0,04$ Å et à l'identification du réseau P.

Relations entre le cyanure mercurique et le tétrahydrofuranate de cyanure mercurique.

La formation et la croissance des cristaux de cyanure mercurique ont lieu à partir d'une solution dans le tétrahydrofurane à des températures supérieures à 77°C. Les formes qui apparaissent : octaèdre prédominant, prisme et facettes des deux tétraèdres sont toutes des formes F existant sur les cristaux obtenus à partir de la phase vapeur. Il s'avère donc que le tétrahydrofurane n'a pas d'action, ou tout au moins une très faible action sur le faciès des cristaux de cyanure mercurique. L'existence du solvate peut suggérer que la solution au contact des cristaux

présente un arrangement de molécules $Hg(CN)_2$ et $(CH_2)_4O$ assez voisin de celui qui se manifeste dans le solvate. Une correspondance structurale suivant les plans de plusieurs formes existant entre les cristaux de cyanure mercurique et ceux de solvate pourrait expliquer que le faciès des cristaux de cyanure mercurique ne soit pas modifié dans ce solvant.

Nous n'avons pas, dans le cadre de cette étude, entrepris la détermination de la structure cristalline du tétrahydrofuranate de cyanure mercurique. Cependant, lors de la transformation de cristaux de solvate effectuée à l'air libre, nous avons constaté que les cristaux de cyanure mercurique se développaient en prenant par rapport aux cristaux de solvate une orientation bien déterminée. Cette orientation n'est observable qu'en début de transformation, lorsque l'épaisseur de la couche transformée est faible. Pour éviter une transformation trop rapide et favoriser le développement de faces planes sur les cristaux de cyanure mercurique, certaines observations ont été faites en recouvrant le cristal de solvate d'une goutte d'huile de paraffine. Les cristaux de solvate utilisés pour ces expériences présentaient le prisme {110} prédominant. Les cristaux de $Hg(CN)_2$ apparus sur une face de cette forme du solvate (fig.III-2), possèdent le prisme {100} assez développé, terminé par l'octaèdre {101} . Les axes quaternaires des deux espèces sont orientés à 90° l'un de l'autre, la face (100) de $Hg(CN)_2$ étant accolée avec une face du prisme (110) du solvate. De plus les n_g et n_p des deux cristaux se correspondent

suivant le plan d'accolement. Cette orientation fait ainsi correspondre avec un écart angulaire de 2°24' la face (100) du solvate avec la face (101) de $Hg(CN)_2$: l'angle (110) : (100) du solvate est 45°, (101) : (100) de $Hg(CN)_2$ est 47°24'. Il y a aussi parallélisme des faces ($1\bar{1}1$) du solvate et (011) de $Hg(CN)_2$: l'angle ($1\bar{1}\bar{1}$) : ($1\bar{1}1$) du solvate est 85°32', (011) : ($0\bar{1}1$) de $Hg(CN)_2$ est 85°12'. La face (010) du cyanure mercurique serait exactement parallèle au plan de la face (001) du solvate, mais cette face n'apparaît que rarement sur les cristaux de tétrahydrofuranate de cyanure mercurique. Aucune face du solvate ne correspond aux faces des tétraèdres (112) et ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$) du cyanure mercurique.

Les correspondances des rangées qui interviennent suivant les différentes faces sont données dans le tableau (III-3).

Tableau (III-3)

$Hg(CN)_2$	$Hg(CN)_2$.0,84 tétrahydrofurane	Discordance
face (101)	face(100)	
[010] = 9,643 Å	[001] = 10,42 Å	- 7,8%
$[10\bar{1}]$ = 13,11 Å	[010] = 13,63 Å	- 3,9%
face (011)	face ($1\bar{1}1$)	
2 $[\bar{1}00]$ = 19,28 Å	$[\bar{1}\bar{1}0]$ = 19,28 Å	0%
$[1\bar{1}1]$ = 16,28 Å	$[10\bar{1}]$ = 17,15 Å	- 5,2%
$[\bar{1}00]:[\bar{1}1\bar{1}]$ = 53,40'	$[\bar{1}\bar{1}0]:[\bar{1}01]$ = 55°47'	2°07'
face (100)	face (110)	
[010] = 9,643 Å	[001] = 10,42 Å	- 7,8%
2 [001] = 17,760 Å	$[1\bar{1}0]$ = 19,28 Å	- 8,2%
face (010)	face (001)	
2 [001] = 17,760 Å	$[1\bar{1}0]$ = 19,28 Å	- 8,2%
2 [100] = 19,28 Å	[110] = 19,28 Å	0%

En plus des correspondances réticulaires qui se manifestent dans l'orientation des deux espèces, il s'avère que leurs axes optiques sont croisés. Or les cristaux ont des signes optiques opposés. L'ensemble de ces constatations suggère que des analogies structurales existent entre les cristaux de cyanure mercurique et de solvate. Certaines faces du solvate correspondent aux formes P

{101} et {100} du cyanure mercurique, ce qui s'accorde avec le développement des ces dernières.

Sur les cristaux de cyanure mercurique obtenus à partir de la solution, l'octaèdre {101} prédomine par rapport au prisme {100}. Chacune de ces formes de $Hg(CN)_2$ correspond à des faces de deux formes différentes du solvate. On peut penser que la prédominance de l'octaèdre {101} provient d'un ensemble de concordances avec le solvate qui sont meilleures pour la forme {101} de $Hg(CN)_2$ que pour la forme {100} . La bonne concordance des structures suivant le plan d'accolement serait responsable du développement du prisme dans le cas des cristaux de cyanure mercurique obtenus par décomposition du solvate.

III - 2. Etude du solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$

Obtention :

Par évaporation à 20°C d'une solution saturée de cyanure mercurique dans l'alcool méthylique, les cristaux qui précipitent sont des cristaux de solvate. Ils sont incolores, tabulaires et d'allure orthorhombique. Ces cristaux, sortis de la solution dans laquelle ils ont pris naissance, se décomposent très rapidement à l'air : ils deviennent opaques, leurs faces ternissent, mais leur forme extérieure est conservée.

La courbe de solubilité du cyanure mercurique dans l'alcool méthylique établie par Dukelski (1907) présente un point anguleux vers 23°C, ce qui laisse présager l'existence d'un solvate

au-dessous de cette température. Cependant l'auteur ne signale pas la composition de la phase solide de part et d'autre de ce point.

Or si l'on place une solution saturée à 24°C dans un récipient fermé contenant un excès de cyanure mercurique et que l'on abaisse la température au-dessous de 22,5°C, les cristaux de $Hg(CN)_2$ se dissolvent tandis qu'apparaissent des cristaux de solvate. Par retour à la température initiale, la transformation inverse s'opère par dissolution des cristaux de solvate et apparition des cristaux de cyanure mercurique.

Pour retracer la courbe de solubilité au voisinage du point anguleux nous avons préparé une solution de cyanure mercurique dans l'alcool méthylique saturée à 27°C en présence d'un excès de cyanure mercurique. Les prélèvements de solution ont été effectués au moyen d'une pipette jaugée. Après évaporation du solvant par chauffage prolongé à 90°C le résidu de cyanure mercurique a été pesé. Ces prélèvements ont été faits de degré en degré entre 27°C et 17°C. Pour la température de 22°C le prélèvement n'a été opéré qu'après plusieurs jours, afin que la transformation de l'excès de cyanure mercurique en solvate soit complète.

Les résultats des pesées sont donnés dans le tableau (III-4). L'erreur relative faite sur la détermination de poids de cyanure mercurique est de l'ordre de 4‰. Le point anguleux se présente sur la courbe (fig.III.3) au voisinage de 22,5°C. Il correspond au point de transformation des cristaux de cyanure mercurique en solvate. Nous n'avons pas pu obtenir de renseignements sur une

modification éventuelle de la constitution de la solution occasionnée par l'existence du solvate. Les spectres d'absorption U.V. de solutions contenant soit des cristaux de cyanure mercurique, soit des cristaux de solvate, ne présentaient pas de différences.

Tableau (III-4)

Température en °C	Poids de $Hg(CN)_2$ pour 6,255cc de solution saturée.	Poids de $Hg(CN)_2$ ramené à 100cc de solution saturée.
27°	2,199 g	35,16 g
26°	2,186	34,95
25°	2,181	34,87
24°	2,177	34,80
23°	2,172	34,72
22°	2,158	34,50
21°	2,119	33,88
20°	2,082	33,28
19°	2,053	32,82
18°	2,018	32,26
17°	1,995	31,89

Composition des cristaux de solvate.

Pour obtenir la composition des cristaux de solvate de cyanure mercurique dans l'alcool méthylique, nous avons opéré de la

même manière que dans le cas des cristaux de tétrahydrofuranate. Les résultats des pertes de poids de cinq cristaux sont donnés dans le tableau (III-5) et conduisent à la composition $Hg(CN)_2 . CH_3OH$.

Tableau (III-5)

Poids du cristal de solvate.	Perte de poids	Formule obtenue
0,165 g	0,018 g	$Hg(CN)_2 . 0,97\ CH_3OH$
0,122	0,014	1,02
0,120	0,015	1,12
0,103	0,012	1,04
0,057	0,007	1,10

Morphologie

En accord avec la symétrie orthorhombique indiquée par les clichés de Laüe, les mesures goniométriques ont montré l'existence des formes : {100}, {011}, {101} et {201} , dont les indices sont donnés par rapport aux paramètres que nous avons déterminés par diffraction des rayons X. Comme les cristaux se décomposent à l'air les mesures goniométriques ont été pratiquées dans les mêmes conditions que celles du tétrahydrofuranate de cyanure mercurique. Les réflexions étaient obtenues sur des fractions de lamelles

couvre-objets adhérant aux faces par une mince pellicule d'huile. Les déterminations ont porté sur cinq cristaux différents, mais dans chaque cas elles ne purent être effectuées sur toute les faces d'une même forme, mais seulement sur celles dont le développement était suffisant pour permettre la pose d'une lamelle de verre. Dans le tableau (III-6) sont donnés : la notation des angles, le nombre de mesures faites sur des faces différentes, la valeur mesurée et la précision obtenue, ainsi que la valeur calculée d'après les paramètres. Les valeurs mesurées sont les moyennes arithmétiques des différentes mesures et l'erreur indiquée est la moyenne arithmétique des écarts avec ces valeurs.

Tableau (III-6)

Angles	Nombre de mesures	Valeur mesurée	Valeur calculée
$(011)^{\frown}(01\bar{1})$*	4	57°46' ± 1°14'	57°04'
$(100)^{\frown}(101)$	9	70°18' ± 2°17'	69°31'
$(100)^{\frown}(201)$	6	53°32' ± 1°44'	53°15'
$(011)^{\frown}(100)$	16	90°24' ± 1°26'	90°

*8 mesures effectuées au microscope ont conduit à une valeur de 57° ± 30'.

Le faciès des cristaux de solvate varie suivant la sursaturation, mais il est celui de l'holoédrie. Par refroidissement rapide on obtient un développement en aiguilles suivant [010] .

Par évaporation lente, les cristaux sont encore allongés suivant [010] mais tabulaires : le pinacoïde {100} est très important, il est limité par les prismes {011} , {101} , et {201} (fig. III-4).

$Hg(CN)_2.CH_3OH$ est biaxe négatif. Le plan des axes est (001), la bissectrice aigüe n_p est suivant [010] , n_g est suivant [100] et n_m suivant [001] . L'angle des axes est de l'ordre de 42°.

Détermination de la symétrie et des rapports de paramètres.

Les clichés de rayons X ont été effectués sur des cristaux de solvate placés dans des conditions où ils soient stables, c'est-à-dire au-dessous de 20°C et dans une atmosphère de vapeur saturante de la solution dans l'alcool méthylique.

Les cristaux étaient introduits avec quelques gouttes de solution dans une cuve en verre à paroi cylindrique fermée par deux lamelles couvre-objet. L'axe du cylindre étant horizontal le cristal était fixé au-dessus du niveau de la solution, contre la lamelle la plus éloignée de la fenêtre du tube de rayons X, de telle sorte que sa face la plus développée soit perpendiculaire à l'axe du faisceau. Les clichés de diffraction de Laüe mettent en évidence deux plans de symétrie à angle droit dont l'un est parallèle à l'allongement du cristal.

A partir de ces clichés, nous avons établi des projections stéréographique et gnomonique. La projection gnomonique donne le réseau réciproque suivant la face (100), le rapport $\frac{b}{c}$ est 0,544, le rapport $\frac{a}{c'} = 1,302$.

Détermination des paramètres.

Les valeurs des paramètres ont été obtenues par des clichés de cristal tournant autour des trois axes cristallographiques. Etant donnée la forte absorption du cristal à laquelle s'ajoutait celle du verre une anticathode de molybdène a été utilisée. Les cristaux étaient contenus dans des cuves d'un modèle analogue à celui que nous avons utilisé pour les clichés de Laüe, mais d'encombrement réduit. Pour la détermination des paramètres b et c, le cristal était placé contre la lamelle la plus proche de la fenêtre du tube de rayons X. Pour le cliché avec rotation autour de la rangée [100] le cristal était posé sur une lamelle perpendiculaire aux parois planes de la cuve. Les temps de pose de 12 heures ont nécessité la mise au point d'un système de refroidissement envoyant un jet d'air froid sur la cuve contenant le cristal afin d'éviter sa dissolution par l'élévation de la température causée par le moteur de la chambre.

Les paramètres déterminés sur les clichés ont pour valeur a = 20,3 Å, b = 4,12 Å, c = 7,58 Å; l'étalonnage de la chambre de cristal tournant a été réalisé au moyen d'un fil d'or.

Interprétation du développement du scalénoèdre $\{\bar{2}\bar{1}\bar{1}\}$ sur les cristaux de cyanure mercurique obtenus à partir de solutions dans l'alcool méthylique.

Dans l'interprétation structurale de la morphologie du cyanure mercurique par application de la théorie des P.B.C. de

Hartman et Perdok, nous avons déterminé les formes {211} comme étant du type K, à profil S_2. De telles formes n'apparaissent pas comme formes de croissance en milieu pur; l'existence du scalénoèdre $\{\bar{2}1\bar{1}\}$ doit alors être attribuée à une propriété de la solution du cyanure dans l'alcool méthylique. Comme la solution donne lieu à la cristallisation d'un solvate, nous avons pensé que la clé du phénomène pouvait être trouvée par l'intermédiaire de ce composé. L'étude des chaînes de liaisons qui interviennent dans le solvate montre que les plus intenses existent entre molécules situées dans des tranches parallèles au plan (100). Ce fait est en complet accord avec l'observation du faciès tabulaire des cristaux. Il suggère que l'on puisse considérer la structure des tranches comme une bonne représentation de la disposition relative des molécules CH_3OH et $Hg(CN)_2$ dans la couche préarrangée de solution qui est au contact du cristal.

Si l'on compare les plans réticulaires (100) de $Hg(CN)_2.CH_3OH$ et $(2\bar{1}1)$ de $Hg(CN)_2$ on constate la pseudo-superposition de deux mailles appartenant respectivement à ces deux plans avec les correspondances de rangées indiquées dans le tableau (III-7), (Monier et Griffon, 1960). Le point de vue réticulaire ne peut évidemment pas établir une distinction entre les deux scalénoèdres {211} et $\{\bar{2}1\bar{1}\}$ parmi lesquels seul le second est observé, les considérations structurales nous donnent un argument.

Tableau (III-7)

$Hg(CN)_2$	$Hg(CN)_2.CH_3OH$	Discordance
$[\bar{1}\bar{1}1] = 8,13$ Å	$[001] = 7,58$ Å	+ 6,7 %
$[011] = 13,11$ Å	3 $[0\bar{1}0] = 12,36$ Å	+ 5,7 %
$\widehat{[011]:[\bar{1}\bar{1}1]} = 93°49'$	$\widehat{[0\bar{1}0]:[001]} = 90°$	

A partir de la théorie des P.B.C., nous avons tracé les profils des faces $(2\bar{1}1)$ et $(\bar{2}1\bar{1})$ qui sont ceux des faces S_2 dans la zone $[11\bar{1}]$ (fig.II.4).

Le profil d'une face $(\bar{2}1\bar{1})$ serait composé de deux éléments de la face $(\bar{1}0\bar{1})$ et d'un élément de (011). Les trois molécules parallèles IV, VII $[\bar{1}01]$, IV $[\bar{1}11]$ extérieures au cristal forment avec les molécules constitutives du cristal la chaîne $[\bar{1}/2,1/2,1/2]$ qui prend les molécules : VI - IV - I - VII $[\bar{1}01]$ - VI $[\bar{1}11]$.

La molécule IV, située au fond du gradin, est parmi les molécules extérieures au cristal et voisines de la surface, celle dont le dépôt permet la réalisation du plus grand nombre de liaisons avec les molécules constitutives du cristal. Cette molécule IV se fixerait en premier lieu. Elle est dans un plan contenant $[11\bar{1}]$ et de direction comprise entre celle de la face (101) et de la face $(\bar{2}1\bar{1})$.

Le profil de la face $(2\bar{1}1)$ est constitué par deux éléments de la face (101) et un élément de la face $(0\bar{1}\bar{1})$. Les trois molécules parallèles : VI $[101]$, I $[101]$ et VI $[012]$ extérieures au cristal établissent avec les molécules constitutives du cristal

les liaisons de la chaîne $[\bar{1}/2, 1/2, 1/2]$ qui passe par les molécules VI [101] - IV [101] - I [101] - VII [002] - VI [012], fig.II.4).

D'autre part, la molécule VI [012] du fond du gradin fait partie d'une chaîne $[1/2, 1/2, \bar{1}/2]$ (parallèle au cristal) qui prend les molécules VI [002] - [112] - [111] - VIII [111] - VI [101].

La molécule VI [012] qui va se fixer en premier lieu au fond du gradin lors de la croissance du cristal, est dans un plan à peu près normal à la direction de $(2\bar{1}1)$ et contenant $[11\bar{1}]$.

Dans la projection du solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$ parallèlement à [001] (fig.III.6) : les molécules $Hg(CN)_2$ sont situées dans des plans perpendiculaires à [010] ; dans la suite du texte nous ferons suivre leur numéro de l'indice S, afin de les distinguer de celles du cristal de cyanure mercurique.

Si l'on substitue (fig.III.6 et III.8) l'atome Hg IV_S du solvate à l'atome Hg VI [012] du cyanure mercurique, en orientant les structures suivant les concordances de rangées signalées plus haut dans le tableau (III-7), on constate que les atomes de mercure III_S [010] et III_S [020] du solvate ont des positions respectivement proches de celles des atomes de mercure III [112] et I [101] de la structure du cyanure mercurique; l'atome de mercure IV_S [030] vient se placer dans le fond de la marche voisine très près de l'atome VI [001] du cyanure mercurique (fig.III.7).

Pour la clarté du schéma nous avons superposé exatement les atomes de mercure des molécules VI [012] et IV_S d'une part, et ceux des molécules VI [001] et IV_S [030] d'autre part, en négligeant la discordance paramétrique de 5,7% entre [011] du cyanure et 3 [010] du solvate.

Nous ne considérerons ici que le cas d'un seul gradin et d'une seule période perpendiculaire au plan de projection étant donné que les mêmes concordances sont répétées à toutes les périodes perpendiculairement au plan de projection et pour chaque gradin.

Trois molécules CH_3OH se placent dans le gradin du profil de $(2\bar{1}1)$. L'une, E , présente un atome d'oxygène dans le voisinage immédiat de la position d'un azote de la molécule VI [022] de la structure du cyanure mercurique. Les deux autres molécules CH_3OH sont situées à proximité des emplacements de molécules $Hg(CN)_2$ du cyanure mercurique. On constate d'une part que Hg IV_S, Hg III_S [010], Hg IV_S $[00\bar{1}]$ du solvate sont liés ensemble et forment une chaîne de même direction et de même période que le P.B.C. $[11\bar{1}]$ du cyanure mercurique. En utilisant un ensemble de liaisons de direction [010] dans le solvate, on observe d'autre part la possibilité d'avoir une chaîne liant : Hg IV [112] - E - Hg III_S [010] - E [010] - .... .. Hg III_S [020] - E [020] - N IV [101] - Hg IV [101] . La dernière liaison s'effectue par E [020] - N IV [101] , la distance entre l'oxygène de E [020] et l'azote de la molécule IV [101] étant compatible avec celle correspondant à une liaison hydrogène. Toutefois cet atome d'azote a déjà deux liaisons réalisées avec des atomes de mercure. On pourrait aussi envisager une chaîne prenant les mêmes molécules que la précédente entre Hg IV [112] et E [020] ,

mais dont la direction s'écarte de la rangée [010] du solvate à partir de la molécule E [020] en liant E [020] - N II [101] - Hg VII [101] .

Examinons plus en détails les correspondances des deux structures lors de la substitution de $Hg(CN)_2.CH_3OH$ aux molécules $Hg(CN)_2$ dans les gradins de (2$\bar{1}$1). Dans le cristal de cyanure mercurique, chaque molécule $Hg(CN)_2$ réalise huit liaisons avec les molécules voisines : quatre par son mercure, et deux par chacun de ses azotes. Nous avons vu au chapitre II que le mercure établit deux liaisons "a" et deux liaisons "b" avec des atomes d'azote des molécules voisines, chaque azote étant lié à deux mercures par une liaison "a" et une liaison "b".

Dans le cristal de solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$, pour chaque molécule $Hg(CN)_2$ existe un ensemble de sept liaisons avec des molécules voisines : quatre se font par le mercure, deux par un de ses azotes et une par l'autre.

Nous étudierons plus particulièrement l'arrangement des liaisons par rapport aux molécules du solvate. (fig.III.7).

a) La molécule $Hg(CN)_2$ IV_S du solvate prend la place de VI [012] du cyanure mercurique. Il y a une très bonne concordance entre les orientations de ces deux molécules. En plaçant Hg IV_S à la cote 6,9 au lieu de Hg VI [012] à 6,5 les azotes aux cotes 9,0 et 4,8 de la molécule viennent se placer respectivement auprès des azotes aux cotes 8,1 et 4,9 de la molécule du cristal de cyanure mercurique.

La molécule IV_S peut réaliser les liaisons de VI [012] avec les molécules constitutives du cristal (fig.III.5 et III.7) c'est-à-dire trois liaisons par son mercure, deux liaisons par son azote à la cote 9,0 et une liaison par son azote à la cote 4,8. Les deux liaisons manquantes se trouvent réalisées avec des molécules de solvate. Le mercure est lié à un azote à la cote 8,6 et l'azote est lié au mercure III_S [010] à la cote 3,1 qui remplace le mercure III [112] à 2,85 du cristal.

b) Le mercure de la molécule III_S [010] du solvate vient se placer à peu près sur la position qu'occupe le mercure III [112] du cristal lors de la croissance. Les orientations des deux molécules sont différentes. Cependant la molécule III_S [010] peut prendre presque exactement la position qui correspond à la structure du solvate, la seule gêne qui existe provenant de la proximité de son azote à la cote 5,2 avec l'azote à 6,4 de IV [112] .

La molécule III_S [010] qui vient se placer dans le gradin peut établir par son azote deux liaisons, l'une avec Hg IV_S [00$\bar{1}$], l'autre avec Hg IV [110] situé à la cote - 0,15 dans le cristal. Cette dernière liaison est un peu déplacée par rapport à celle qui existe dans le solvate avec Hg IV_S [01$\bar{1}$] à la cote - 0,7; les distances sont approximativement égales. Par son mercure elle réalise une liaison avec l'azote de la molécule IV_S , celle qui aurait lieu avec l'azote de la molécule IV_S [010] peut être remplacée par une liaison avec l'azote de la molécule V [011] ; les deux liaisons avec les atomes d'oxygène des molécules CH_3OH E et E [010] , sont conservées. L'OH de la molécule E vient approximativement prendre la place occupée par l'azote de VI [022]

lors de la croissance du cristal de cyanure. Le CH_3 de la molécule E [001] à la cote 7,8 pourrait se placer au contact de l'azote à la cote 6,4 de IV [112] en admettant que toutes les molécules CH_3OH [00W] aient leurs cotes légèrement augmentées, ce qui s'accorderait bien avec le remplacement de l'azote VI [022] par l'oxygène de E [000] . L'OH de E [010] trouve la place qu'il occupe dans la structure du solvate.

c) Le mercure de la molécule III_S [020] du solvate vient se placer près du mercure de la molécule I [101] du cristal de cyanure mercurique. Les projections des deux molécules se correspondent, mais leurs inclinaisons par rapport au plan de projection sont en sens contraire. L'atome d'azote de la molécule III_S [021] situé à la cote 8,6 se heurte à VII [002] du cristal, la position de cette molécule ne peut donc être qu'approximativement celle qu'elle occupe dans le solvate cristallisé.

Le mercure Hg III_S [020] a ses deux atomes d'oxygène voisins comme dans la structure du solvate, cependant la molécule CH_3OH, E [020] , doit être un peu déplacée de sa position étant donné le voisinage de son CH_3 avec l'azote de II [101] à la cote - 0,1.

Ce remplissage du fond du gradin par des molécules dont la position relative correspond à la structure du solvate donne aux molécules du cristal les plus proches de la surface la possibilité de compléter leurs liaisons. C'est le cas des molécules VII [002] , V [011] , IV [101] et II [101] . Par contre la considération du profil de la face $(\bar{2}1\bar{1})$ montre qu'un arrangement sem-

blable à celui que nous venons de considérer pour $(2\bar{1}1)$ ne peut être envisagé dans le creux du gradin. En effet, la molécule qui se dépose en premier a une orientation qui ne s'accorde pas avec les dispositions des molécules du solvate.

Conclusion.

L'existence du scalénoèdre $\{2\bar{1}1\}$ peut s'expliquer par la possibilité de remplacement de la structure du cyanure mercurique par celle du solvate le long de chacune des faces de cette forme, remplacement impossible dans le cas du scalénoèdre $\{211\}$.

Lors de ce remplacement, on constate que beaucoup de liaisons se trouvent réalisées, tant en ce qui concerne les molécules du cristal, que celles placées selon la structure du solvate.

Par croissance des cristaux de cyanure mercurique, la face $(2\bar{1}1)$ ayant l'aspect d'une face plane, on peut penser avec Hartman et Kern que sa croissance s'effectue comme celle d'une face F, c'est-à-dire que plusieurs chaînes de liaisons périodiques peuvent être obtenues par les molécules du solvate et celles du cristal.

Dans la tranche d'épaisseur d_{200} de la face d'accolement du solvate, trois chaînes de liaisons existent suivant les directions $[010]$, $[011]$ et $[001]$. La chaîne $[001]$ correspond au P.B.C. $[11\bar{1}]$ du cyanure mercurique donnant une correspondance structurale à toutes les périodes. Une chaîne empruntant des périodes de la rangée $[010]$ du solvate semble exister. Sa direction est conservée

si l'on envisage la liaison O....H - N entre oxygène de E [020] et azote à la cote 4 de IV [101] . Elle subit un changement de direction si l'on admet que la liaison O - H N II [101] est plus réalisable.

Le blocage de cette face ainsi transformée en face F peut être interprété par la fixation des molécules CH_3OH qui doivent être désorbées pour permettre la croissance ultérieure du cristal par dépôt de molécules $Hg(CN)_2$.

Les actions des deux solvates du cyanure mercurique obtenus avec le tétrahydrofurane et l'alcool méthylique sont très différentes. Les concordances suivant plusieurs plans structuraux entre le cyanure mercurique et le tétrahydrofuranate peuvent expliquer que ce solvate ne modifie pas le faciès des cristaux de cyanure mercurique.

L'action très importante du solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$ peut s'expliquer par la concordance des deux structures uniquement suivant les plans de la forme {2II} du cyanure mercurique.

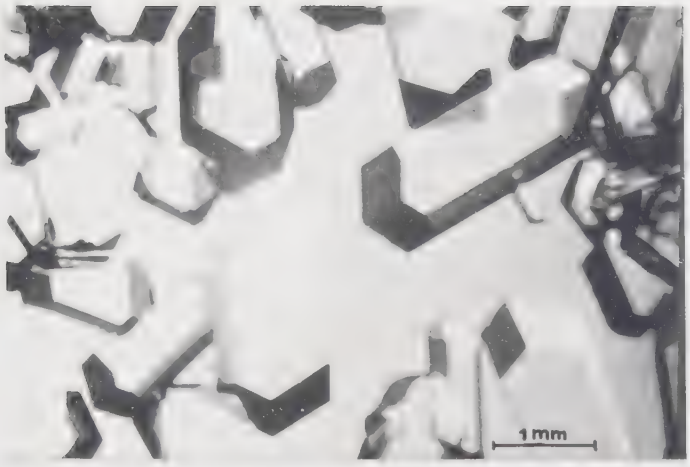


Fig.III.1

Cristaux du solvate de cyanure mercurique avec le tétrahydrofurane.

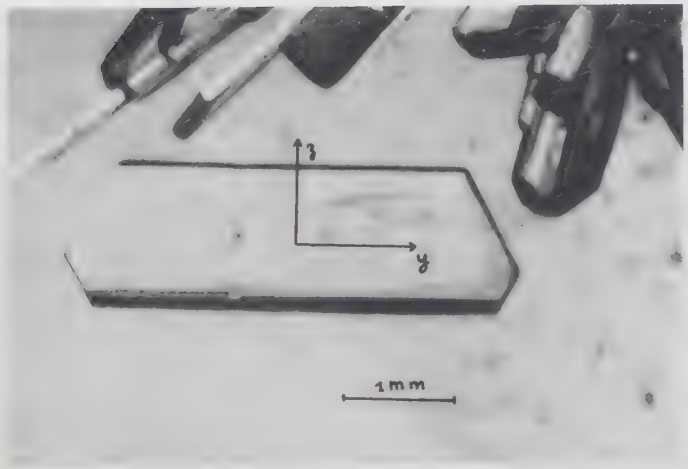
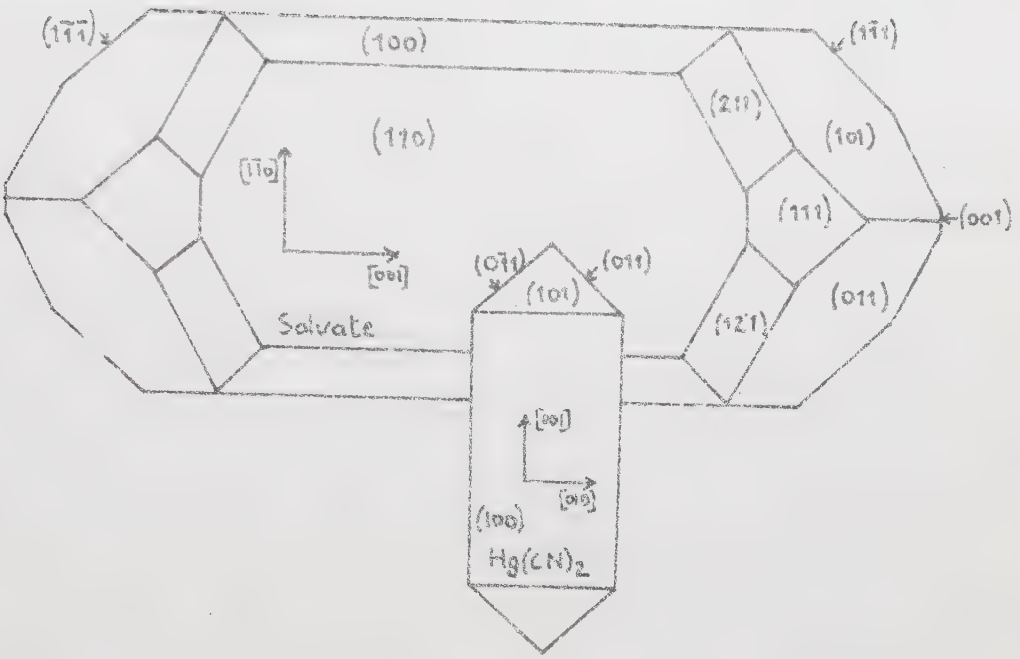


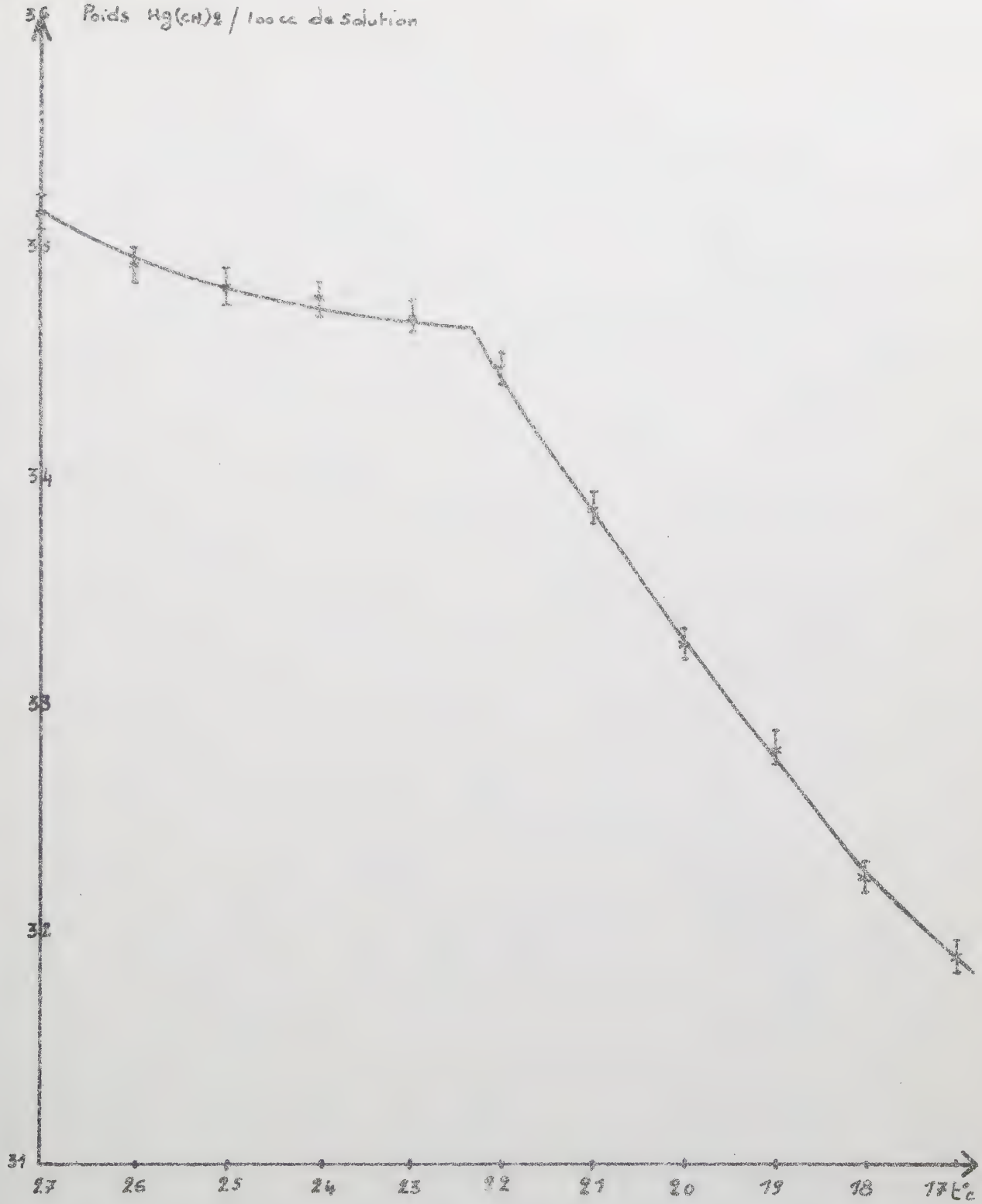
Fig.III.4

Cristal du solvate $Hg(CN)_2$-CH_3OH



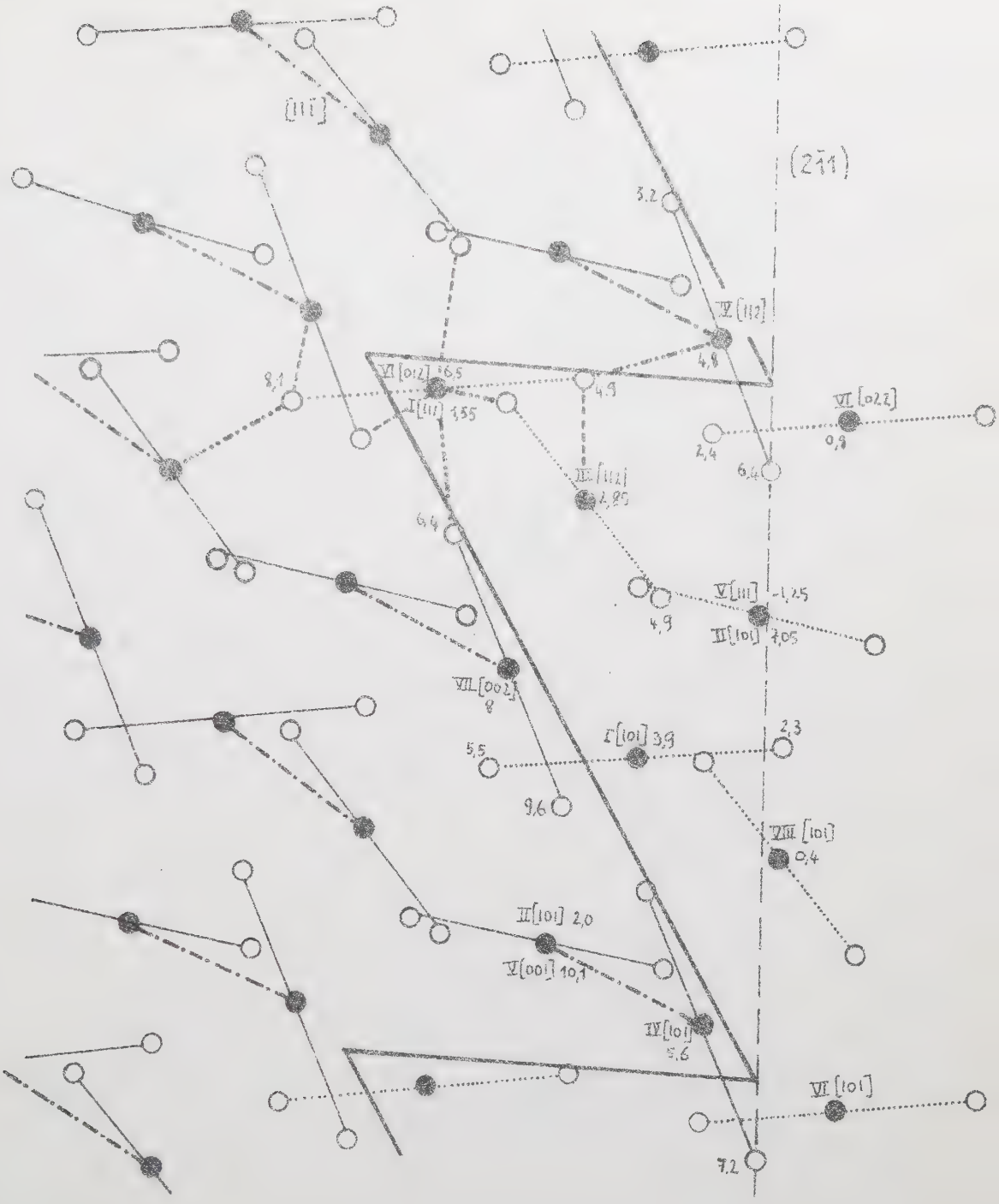
Orientation des cristaux de $Hg(CN)_2$ obtenus par décomposition du solvate $Hg(CN)_2.0,84(CH_2)_4O$.

Fig.III.2



Courbe de solubilité de $Hg(CN)_2$ dans CH_3OH .

Fig.III.3



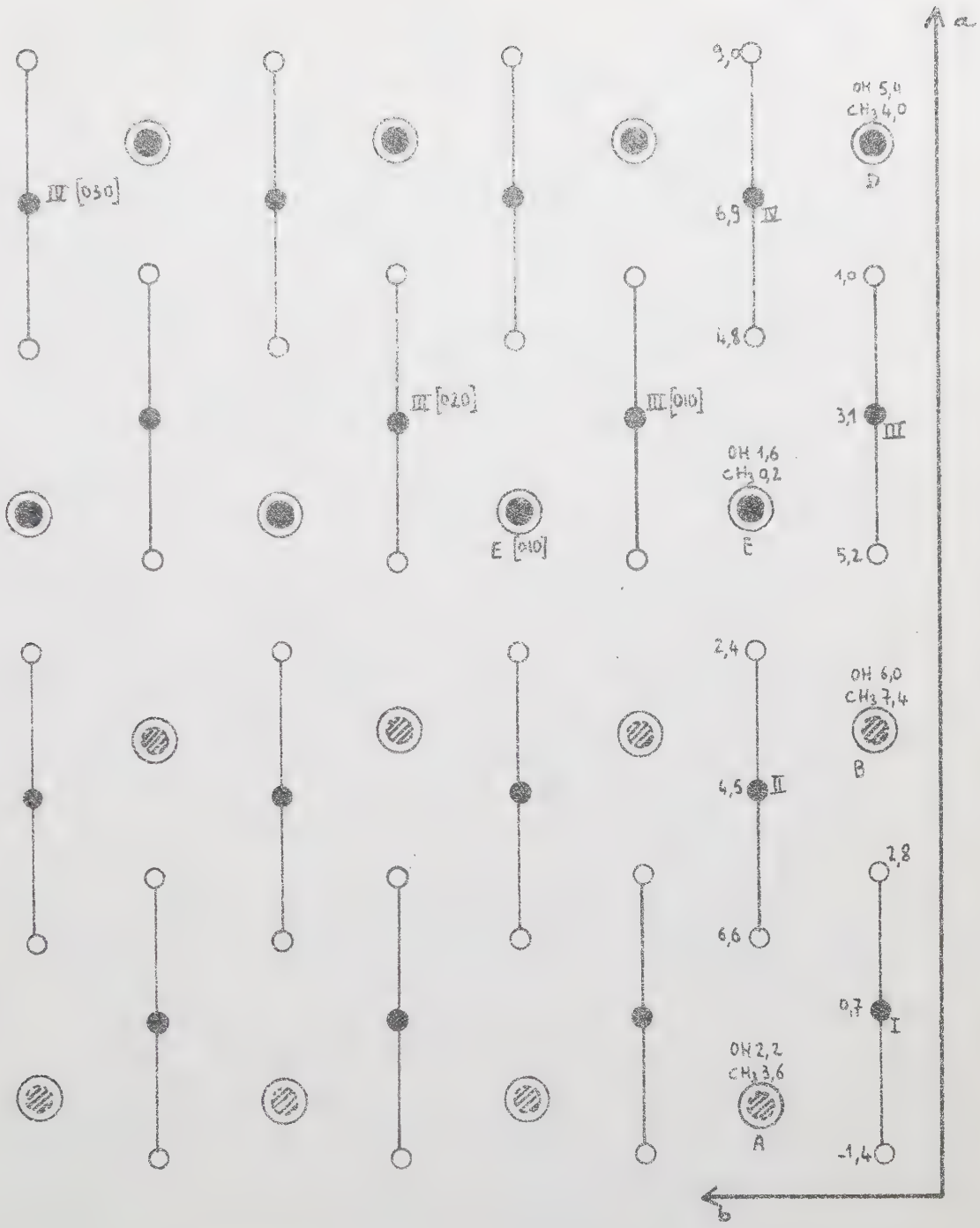
● Hg ------ Liaison a -·-·-·- Chaine $[11\bar{1}]$

○ N ------ Liaison b ——●—— Molécules du cristal

·····○····· Emplacement des molécules qui se déposent lors de la croissance de la face (2$\bar{1}$1).

$Hg(CN)_2$. Projection parallèlement à $[11\bar{1}]$. Face (2$\bar{1}$1).

Fig.III.5



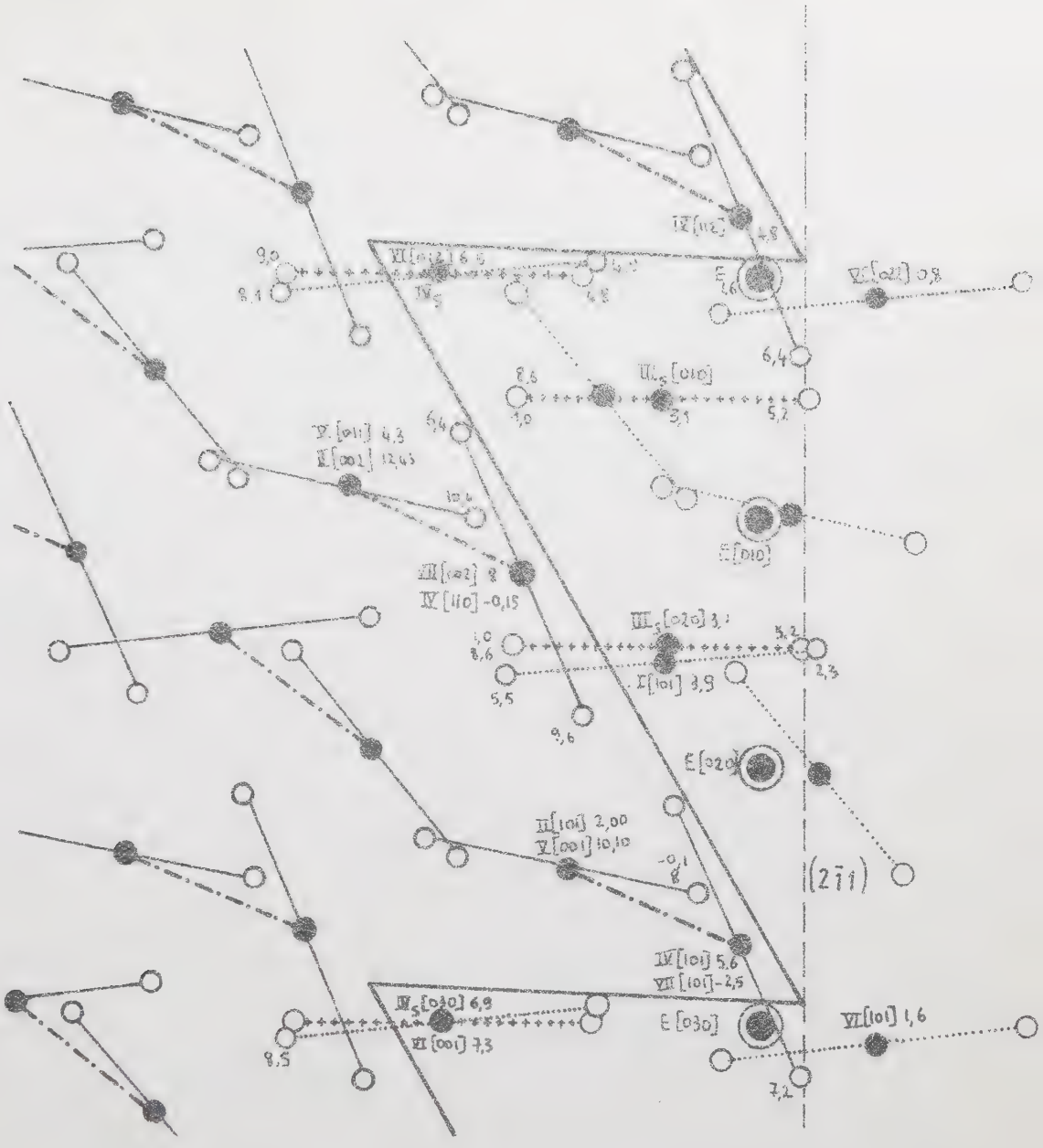
● Hg ○ N ◯ CH_3

● Oxygène de cote supérieure à CH_3 dans la molécule CH_3OH .

▨ Oxygène de cote inférieure à CH_3 dans la molécule CH_3OH .

$Hg(CN)_2CH_3OH$. Projection parallèlement à [001] .

Fig.III.6



CH_3OH — Molécules du cristal

Hg — Molécules du solvate

N — Emplacement des molécules

qui se déposent lors de la croissance de la face (2$\bar{1}$1).

Sur le profil de la face (2$\bar{1}$1) est indiquée la correspondance structurale entre $Hg(CN)_2$ et $Hg(CN)_2.CH_3OH$.

Les molécules de cyanure mercurique sont projetées parallèlement à $[11\bar{1}]$, et celles de $Hg(CN)_2.CH_3OH$ parallèlement à $[00\bar{1}]$ dans la marche .

Fig.III.7

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DU SOLVATE $Hg(CN)_2.CH_3OH$

Le volume de la maille déterminée au moyen des rayons X est 653,96 $\AA^3$. La densité calculée pour quatre unités complexes $Hg(CN)_2.CH_3OH$ par maille est 2,98 $g.cm^{-3}$. La densité mesurée par la méthode pycnométrique est 3,04 $g.cm^{-3}$.

Obtention des clichés.

Les clichés ont été obtenus au moyen d'un rétigraphe muni d'un dispositif intégrateur par déplacement du chassis porte-film. Le rayonnement utilisé était $CuK\alpha$. Les cristaux de solvate se décomposent très rapidement à l'air. Il a donc été nécessaire de les placer dans des tubes en verre entre deux ménisques de solution saturée. Les tubes étaient obturés au moyen d'une colle plastique. Pour assurer la conservation des cristaux, les clichés ont été réalisés à une température de 15°C.

L'absorption des rayons X par les cristaux étant très importante ($\mu = 478\ cm^{-1}$) il fallait utiliser des aiguilles de très faible section obtenues par croissance rapide; par contre, le diamètre des tubes de verre était assez gros pour que la solution ne vienne pas au contact du cristal et qu'elle soit en quantité suffisante pour l'obtention d'une atmosphère propre à la conservation du solvate. Les cristaux utilisés avaient une section formant un hexagone aplati d'environ 0,09 mm de long sur 0,05 mm de large. Le diamètre extérieur des tubes de verre était 0,6 mm et l'épaisseur de la paroi 0,025 mm.

Groupe spatial.

Les extinctions systématiques observées sur les strates h0ℓ, h1ℓ et h2ℓ sont les suivantes : okℓ : k + ℓ = 2n + 1; hk0 : h = 2n +1 . Elles correspondent aux seuls groupes spatiaux Pnma (n°62) et $Pna2_1$ (n°33). Le faciès est holoèdre, la morphologie ne permet pas de faire un choix.

Etant donné qu'il y a seulement quatre atomes de mercure par maille, et qu'il n'existe pas d'extinctions ou de pseudo-extinctions supplémentaires, si le groupe est Pnma, les atomes de mercure ne peuvent être que dans la position particulière 4c la seule qui réponde à cette exigence.

Sur les clichés de diffraction on constate la similitude des intensités des groupes de taches hoℓ et h2ℓ, accompagnée d'une inversion pour le strate h1ℓ. Les atomes de mercure dont la contribution est de loin prépondérante dans la structure sont donc situés en $y = \frac{1}{4}$ et $y = \frac{3}{4}$ c'est-à-dire dans les miroirs m existant dans le groupe Pnma. L'encombrement ne permet pas que les molécules $Hg(CN)_2$ approximativement linéaires aient une grande inclinaison par rapport au plan du miroir.Le groupe spatial le plus probable est Pnma. Il a été utilisé pour établir la structure d'essai en prenant les molécules $Hg(CN)_2$ dans les miroirs m. L'indice de réfraction du cristal dans la direction [010] est n_p, ce qui est en accord avec une disposition des molécules $Hg(CN)_2$ dans des plans perpendiculaires à cette rangée.

Les intensités des taches de la strate hoℓ ont été mesurées au moyen d'un microdensitomètre par comparaison avec les taches d'une échelle étalon obtenues par diffraction d'un cristal de NaCl.

Les intensités de cent réflexions non équivalentes ont été déterminées sur deux clichés obtenus à partir de deux cristaux différents. Les films ont été développés à température constante, avec agitation par dégagement d'azote dans le révélateur.

Les intensités mesurées ont été corrigées par les facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption. La méthode d'Albrecht a été utilisée pour évaluer l'absorption du cristal et du tube de verre. Le contour des sections utilisées pour la correction d'absorption n'est qu'approximatif car la forme des cristaux s'est modifiée au cours du très long temps de pose nécessité par la faible valeur de la transmission du cristal. L'erreur est surtout importante pour le cristal à partir duquel les intensités des taches faibles ont été mesurées sur un cliché de diffraction obtenu avec une exposition de 200 heures. L'absorption doit être principalement responsable de l'imprécision du rapport des intensités des deux clichés, déterminé pour 37 taches communes : l'écart autour de la valeur moyenne est ± 15%. De plus les cristaux $Hg(CN)_2.CH_3OH$ exposés aux rayons X subissent une altération.

Position des atomes de mercure.

La projection de Patterson sur le plan hol obtenue avec le photosommateur de Von Eller présente huit pics très intenses dûs à des vecteurs entre deux atomes de mercure, et des pics faibles qui doivent correspondre soit à des vecteurs entre un atome de mercure et un atome léger (carbone, azote ou oxygène) soit à la correspondance des extrémités de nombreux vecteurs entre atomes légers.

Les coordonnées numériques x et z des atomes de mercure ont été déterminées à partir des pics intenses de la projection de Patterson. En considérant l'expression des facteurs de structure on pouvait déduire de l'observation des taches (hkℓ) très faibles lorsque h = 2n+1, un z_{Hg} correspondant à celui que nous avons obtenu.

Déduction de la structure d'essai.

Les positions des atomes de carbone et d'azote des molécules $Hg(CN)_2$ ont été déduites de pics faibles de la projection de Patterson et à partir de considérations d'encombrement et de liaisons chimiques. En effet deux projections de Patterson ont été réalisées l'une à partir des intensités des soixante trois taches les plus fortes obtenues sur un cliché, l'autre à partir de ces mêmes intensités auxquelles ont été ajoutées celles de taches plus faibles mesurées sur le cliché posé plus longtemps. La majorité des pics faibles se retrouve entre ces deux projections, on observe cependant quelques petites différences sur le nombre et les intensités de ces pics. Les pics intenses ne sont pas déplacés.

Les configurations des molécules $Hg(CN)_2$ et CH_3OH sont révélées par plusieurs structures. Dans de nombreuses molécules simples Hg^{II} forme deux liaisons colinéaires sp (Wells 1962). Dans les composés cristallins, on observe souvent quatre autres voisins à des distances beaucoup plus grandes l'ensemble formant ainsi un octaèdre aplati. L'autre arrangement que l'on trouve autour du mercure constitue un groupe tétraédrique de quatre liaisons sp^3.

Parmi les composés où se rencontre la molécule $Hg(CN)_2$ citons le cyanure mercurique et le complexe $KI.Hg(CN)_2$. Dans le cyanure mercurique cristallisé les distances intramoléculaires déterminées de façon très précise par Hvoslef (1958) au moyen de la diffraction des neutrons sont : Hg-C = 1,986 ± 0,016 Å; C-N = 1,186 ± 0,024 Å; l'angle C-Hg-C est 171° ± 2°.

Dans le composé $KI.Hg(CN)_2$ (Kruse 1963) la molécule $Hg(CN)_2$ dévie peu de 180°, Hg-C = 2,079 ± 0,096 Å; C-N = 1,046 ± 0,139 Å.

La structure de l'alcool méthylique cristallisé a été déterminée par Dreyfus-Alain et Villard (1952) et par Tauer et Lipscomb (1952).

Les rayons intermoléculaires R_C = 1,80 Å, R_N = 1,57 Å, R_O = 1,36 Å, R_{CH_3} = 2,0 Å ont été indiqués par Kitaigorodski (1957).

Autour des positions des atomes de mercure, déterminées à partir de la projection de Patterson, les molécules $Hg(CN)_2$ peuvent tourner dans le miroir m. Dans les considérations qui suivent, il a été admis que ces molécules sont linéaires avec une distance Hg-N égale à 3,2 Å. Elles ne peuvent être alignées parallèlement à ox ou oz ; une disposition compatible avec les liaisons et les encombrements est celle suivant laquelle l'atome d'azote d'une molécule est dirigé vers l'atome de mercure d'une molécule voisine. La distance entre ces deux atomes correspond approximativement à la distance de Van der Waals. Deux positions sont alors possibles, dans lesquelles les molécules ont une orientation symétrique par rapport à la direction de l'axe oz. Les pics de la projection de Patterson sur le plan hoℓ, correspondant aux vecteurs

entre atomes de mercure et de carbone ou d'azote se recouvrent presque exactement pour les deux orientations et les vecteurs entre les atomes de mercure et de carbone ou d'azote d'une même molécule correspondent aux pics faibles observés près du pic origine sur la projection obtenue au photosommateur.

Le choix entre ces deux orientations a pu être fait par la considération de l'encombrement des molécules d'alcool méthylique qui doivent se placer dans la maille entre les molécules $Hg(CN)_2$. Seule l'une de ces deux dispositions permet, en écartant un peu l'orientation de la molécule de la direction mercure-mercure, d'obtenir des cavités suffisantes pour recevoir les groupements CH_3 des quatre molécules CH_3OH. On obtient ainsi un seul emplacement possible pour chaque groupement CH_3, en position particulière 4c comme les atomes des molécules $Hg(CN)_2$. Les molécules CH_3OH ne peuvent d'ailleurs être en position autre que 4c : les positions 4a et 4b leur sont interdites à cause de leur encombrement.

Position des atomes d'oxygène.

La distance C-O dans la molécule CH_3OH est 1,42 Å dans l'alcool méthylique cristallisé. En prenant cette distance autour du groupement CH_3, on trouve, dans le même miroir m, deux positions possibles pour l'atome d'oxygène en tenant compte de l'encombrement des molécules $Hg(CN)_2$ déjà placées. Examinons ces deux possibilités .

Premier cas : Les atomes d'oxygène sont disposés l'un vers l'autre selon un arrangement voisin de celui qui existe dans l'alcool méthylique cristallisé. Dans la structure déterminée par Tauer les liaisons C-O à l'intérieur des molécules sont parallèles à la direction oy, les liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène de deux molécules forment dans le plan yoz une chaîne en zig-zag, de direction moyenne oz et de période c = 4,67 Å.

Dans le solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$, les liaisons C-O à l'intérieur des molécules seraient situées dans des plans parallèles à xoz, suivant une direction voisine de celle de l'axe ox. Les liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène des molécules voisines, formeraient une chaîne en zig-zag de direction moyenne oy.

Dans cet arrangement, les molécules CH_3OH seraient liées entre elles et occuperaient des canaux laissés libres dans la structure par empilement des molécules $Hg(CN)_2$. Il n'y aurait pas possibilité de liaisons hydrogène entre ces chaînes de molécules CH_3OH et les molécules $Hg(CN)_2$, toutes les liaisons hydrogène étant utilisées dans la formation des chaînes CH_3OH. Ceci paraît peu vraisemblable car la disposition des molécules $Hg(CN)_2$ est très différente dans le solvate de celle qui existe dans le cyanure mercurique pur. Les cristaux de solvate se détruisent très facilement et leur transformation en cyanure mercurique par perte des molécules CH_3OH s'effectue sans orientation des cristaux obtenus. Il est donc probable que les molécules CH_3OH contribuent à la stabilité de l'édifice cristallin. On aurait pu présumer l'existence d'une liaison entre l'atome de mercure et l'atome d'oxygène chargé

négativement. Or, les atomes d'oxygène ne sont pas proches de ceux de mercure.

L'environnement des atomes de mercure serait cependant convenable. Il aurait une disposition tétraédrique, ce qui peut exister dans le cas où l'angle des liaisons C-Hg-C dans la molécule $Hg(CN)_2$ est différent de 180°; la détermination au moyen des rayons X ne permet pas de connaître de façon précise la valeur de cet angle.

L'environnement des atomes d'oxygène présenterait outre les deux liaisons hydrogène, trois atomes d'azote à des distances voisines de celle de Van der Waals.

En considérant les liaisons existant dans cette structure on trouverait facilement des chaînes de direction [001], [011] et [010] obtenues par des liaisons entre atomes de mercure et d'azote de deux molécules $Hg(CN)_2$ voisines. La chaîne [010] serait renforcée par une autre chaîne de même direction obtenue par les liaisons entre molécules CH_3OH. Toutes ces liaisons sont uniquement disposées dans des plans (100) et les différentes couches ne sont pas liées ensemble. En effet, les seules liaisons pouvant exister entre ces couches relieraient les atomes d'oxygène à ceux d'azote des différentes molécules $Hg(CN)_2$, or toutes les liaisons hydrogène disponibles ont lieu entre les molécules CH_3OH.

Cette structure ne semble donc pas probable et a été écartée.

Deuxième cas : Les atomes d'oxygène sont disposés vers les atomes de mercure des molécules $Hg(CN)_2$.

Chaque atome de mercure a ainsi un environnement octaédrique, avec deux liaisons courtes à l'intérieur de la molécule, et

uatre liaisons faibles avec deux atomes d'oxygène et deux atomes e carbone. Ces liaisons forment un octaèdre déformé dans lequel es quatre liaisons faibles sont approximativement situées dans n plan perpendiculaire aux liaisons C-Hg-C de la molécule Hg(C[illegible]) . es octaèdres partagent une arête.

L'atome d'oxygène est proche d'un seul atome d'azote ité dans le même miroir m que lui. On peut donc considérer u'ils sont liés par une liaison hydrogène. L'angle entre la liaison C-O dans la molécule CH_3OH et la liaison O-N par pont hydrogè- e est acceptable quoique plutôt trop grand : il est d'environ 12°.

Dans cette structure on peut trouver, dans le plan (100) es mêmes chaînes de liaisons que dans la structure précédente : 001] , [010] et [011] par les liaisons entre atomes de mercure et 'azote de deux molécules $Hg(CN)_2$ voisines. Les différentes couhes ainsi obtenues sont reliées les unes aux autres par des liaions hydrogène entre atomes d'oxygène et d'azote.

Les conditions d'encombrement et de chaînes de liaisons ont satisfaisantes en cette structure a été choisie comme structue d'essai.

érification par le calcul de l'exactitude de la structure d'essai.

Le calcul des facteurs de structure en faisant intervenir e mercure seul a donné pour le coefficient d'accord :

$= \sum||Fo| - |F_c||/\sum|Fo|$ la valeur $R = 0,143$. Le tableau(IV.1)placé n fin de chapitre donne la liste des Fo et Fc.

Aux coordonnées numériques du mercure ont été ajoutées elles de tous les autres atomes suivant la disposition correspondant

à la structure d'essai (Tableau IV-2). La valeur du coefficient R est alors abaissée à 0,117, ce qui montre que les positions des autres atomes sont approximativement correctes. La liste des F_o et F_c est donnée en fin de chapitre dans le tableau (IV.3).

Tableau (IV-2)

Atome	x	y	z
Hg	0,158	1/4	0,088
C_1	0,074	1/4	- 0,070
C_2	0,242	1/4	0,246
N_1	0,030	1/4	- 0,155
N_2	0,286	1/4	0,331
C_3	0,404	1/4	- 0,209
O	0,404	1/4	- 0,024

Affinement.

Un essai d'affinement sans pondération n'ayant donné aucun résultat, l'affinement des coordonnées de tous les atomes a été fait simultanément pour x, z et B par la méthode des moindres carrés en minimisant l'expression $R_2 = \sum_{hk\ell} \omega' (KF_o^2 - F_c^2)^2$

La pondération est effectuée selon le schéma :

$$\omega' = \frac{\omega_{hk\ell}}{|F_{o_{hk\ell}}|^2}$$

en attribuant à $\omega_{hk\ell}$ la valeur préconisée par Cruickshank et al... (1961).

$$\omega_{hk\ell} = \frac{1}{a + |F_o| + c\,|F_o|^2}$$

où $a = 2\,F_o$ minimum et $c = 2/F_o$ maximum.

La valeur de R au huitième cycle d'affinement est 0,902, les coordonnées numériques et les B correspondants sont indiqués dans le tableau (IV-4) et le tableau (IV-5) en fin de chapitre donne les F_o et F_c.

Tableau (IV-4)

	x	y	z	B
Hg	0,158	1/4	0,088	1,9
C_1	0,080	1/4	- 0,195	0,9
C_2	0,251	1/4	0,256	1,7
N_1	0,085	1/4	- 0,128	3,1
N_2	0,278	1/4	0,320	3,1
C_3	0,407	1/4	- 0,240	4,3
O	0,401	1/4	0,062	2,7

Tous les calculs ont été réalisés sur le calculateur électronique Bull.G.E.T. du centre de Calcul électronique de Strasbourg par les soins de Messieurs R.Weiss et D.Grandjean selon les programmes établis par eux (1964).

Le calcul des facteurs de diffusion atomique est effectué suivant la formule exponentielle de Vand, Eiland et Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth et Wells (1959) $f_i = A \exp(-ax^2) + B \exp(-bx^2) + C$ avec $x = \frac{\sin\theta}{\lambda}$. Les valeurs des constantes A, B, C, a, b, sont celles qu'indique Moore (1963) pour N^-, C, O^- et Hg^{++}.

L'effet de la dispersion anomale n'est pas négligeable pour l'atome de mercure dans le cas de la radiation CuKα. En tenant compte de cette correction le facteur de diffusion atomique

s'exprime par un nombre complexe $f = f_o + \Delta f' + i\,\Delta f''$. Dans le cas de l'atome de mercure pour CuKα $\Delta f' = -5$ pour les différentes valeurs de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$, et $\Delta f'' = 9$ pour $\frac{\sin\theta}{\lambda} = o$ et $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0,4$, $\Delta f'' = 8$ pour $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0,6$. Les facteurs de structure deviennent alors des nombres complexes dont le terme imaginaire est faible et le module peu différent de la valeur de leur partie réelle. Le module du facteur de structure calculé est surtout affecté par le terme $\Delta f'$. L'erreur sur l'intensité calculée est donc faible si l'on ne tient compte que du terme réel de la correction de dispersion anomale, c'est ce qui a été fait pour les calculs dont le programme ne permettait pas d'introduire $\Delta f''$.

La synthèse différence (fig.IV-1) calculée à partir des valeurs $F_o - F_c$ correspondant aux coordonnées numériques des atomes obtenues après l'affinement donne une amélioration par rapport à celle qui a été calculée pour la structure d'essai. Il n'y a aucune incompatibilité entre les positions atomiques et les courbes de densité électronique. Autour du mercure existe un ensemble de quatre pics dont deux positifs et deux négatifs, et une autre perturbation importante est observée autour de l'atome de carbone de la molécule CH_3OH. Le calcul des déplacements atomiques à partir de la synthèse différence permettrait de corriger les positions obtenues et d'effectuer un nouvel affinement par la méthode des moindres carrés.

Discussion de la structure.

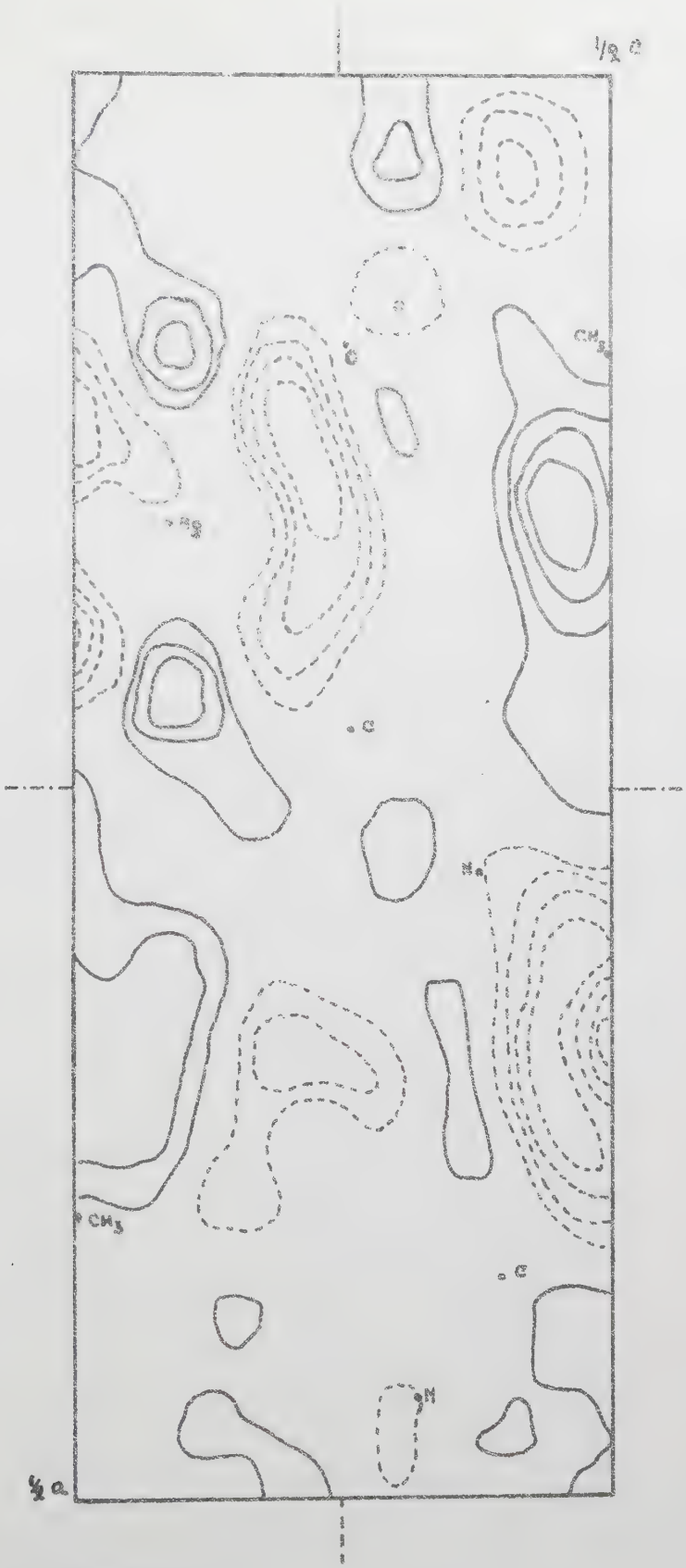
Les coordonnées atomiques de la structure d'essai avaient été choisies afin d'obtenir entre les molécules $Hg(CN)_2$ des cavités

de la plus grande dimension possible, c'est-à-dire un peu plus imporantes que l'encombrement des molécules CH_3OH. Sur le plan hol cette disposition conduisait à une projection de Patterson différente de celle qui avait été obtenue à partir des intensités observées. L'affinement a donné aux molécules $Hg(CN)_2$ une orientation en accord avec la Patterson.

Les coordonnées ont été affinées simultanément pour tous les atomes et sans fixer ni les distances intramoléculaires ni la configuration des molécules de cyanure mercurique. Le résultat de l'affinement donne une valeur trop grande pour la distance C-O à l'intérieur de la molécule CH_3OH : elle est de 1,88 Å au lieu de 1,42 Å. A l'intérieur de la molécule $Hg(CN)_2$ l'écart est moins grand : $Hg - C_1 = 2,14$ Å, $Hg - C_2 = 1,95$ Å, $C_1 - N_1 = 1,09$ Å, $C_2 - N_2 = 1,34$ Å. Les différences entre les deux distances Hg-C sont compensées par les distances C-N, les valeurs de Hg-N : $Hg - N_1 = 3,23$ Å et $Hg - N_2 = 3,29$ Å sont approximativement convenables.

Les valeurs des distances atomiques intermoléculaires correspondant à des liaisons ont des valeurs vraisemblables : la distance Hg-N entre deux molécules $Hg(CN)_2$ est 2,90 Å, la distance $Hg - O$ est 2,75 Å, la distance O-H...N est 2,65 Å.

Les autres distances entre atomes sont supérieures à la somme de leurs rayons de Van der Waals.



Synthèse différence .

Les lignes en pointillés correspondent à des niveaux négatifs .

Les contours sont tracés à distance de 1 e/Å ^{2}

Fig.IV.1

TABLEAU IV.1

Facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c) à partir des positions atomiques du mercure.

h o ℓ	F_o	F_c	h o ℓ	F_o	F_c	h o ℓ	F_o	F_c
4 0 0	152,39	-186,56	6 0 2	115,80	97,95	12 0 4	60,70	- 66,92
6 0 0	152,59	240,92	7 0 2	100,30	-122,13	13 0 4	38,97	- 34,97
10 0 0	174,58	-182,85	9 0 2	61,37	- 68,01	14 0 4	34,06	- 18,54
12 0 0	161,70	145,91	10 0 2	77,17	- 75,64	15 0 4	67,16	- 70,25
14 0 0	38,65	39,73	11 0 2	168,93	162,27	16 0 4	67,41	66,35
16 0 0	168,37	-140,25	12 0 2	75,86	60,81	17 0 4	87,42	77,23
18 0 0	70,62	67,63	13 0 2	48,43	- 47,23	18 0 4	25,66	- 32,35
20 0 0	50,99	57,83	14 0 2	26,26	15,65			
			15 0 2	86,15	- 93,92	1 0 5	112,26	- 85,93
1 0 1	127,15	131,46	16 0 2	58,30	- 59,05	2 0 5	83,16	- 56,21
2 0 1	133,52	-134,38	17 0 2	101,52	102,37	3 0 5	173,87	152,08
3 0 1	166,60	-229,87	18 0 2	31,62	28,57	4 0 5	53,79	43,92
4 0 1	106,29	103,19				5 0 5	25,12	- 36,53
5 0 1	70,77	54,02	1 0 3	50,77	- 11,24	7 0 5	101,80	-110,94
6 0 1	72,61	42,31	2 0 3	202,46	-208,44	8 0 5	41,55	- 53,35
7 0 1	122,54	159,56	3 0 3	19,23	19,78	9 0 5	85,94	115,38
8 0 1	92,78	-118,71	4 0 3	192,69	161,45	13 0 5	104,46	-103,29
9 0 1	169,14	-161,16	6 0 3	82,90	67,06	14 0 5	51,17	- 39,51
10 0 1	58,70	51,08	8 0 3	207,39	-190,89	15 0 5	66,51	66,38
11 0 1	26,41	- 13,35	10 0 3	89,34	83,32			
12 0 1	64,35	58,46	12 0 3	99,33	96,55	0 0 6	150,44	-139,31
13 0 1	154,02	137,18	14 0 3	123,18	-136,03	1 0 6	27,45	21,00
14 0 1	95,03	- 81,56	16 0 3	21,60	20,55	2 0 6	67,57	55,50
15 0 1	92,82	- 86,48	18 0 3	96,19	90,31	4 0 6	102,08	91,13
16 0 1	19,56	12,22				6 0 6	101,60	-122,09
17,0 1	46,77	- 44,47	0 0 4	130,95	-119,62	10 0 6	78,91	99,58
18 0 1	64,27	53,41	1 0 4	165,70	-133,42	12 0 6	85,54	- 82,07
19 0 1	96,89	96,01	2 0 4	44,27	47,55			
20 0 1	46,43	- 46,06	3 0 4	30,96	- 25,62	1 0 7	42,94	- 47,37
0 0 2	112,98	117,02	4 0 4	78,39	77,57	2 0 7	60,72	70,83
1 0 2	168,03	-195,01	5 0 4	153,81	144,91	3 0 7	70,77	84,10
2 0 2	58,73	- 46,35	6 0 4	120,93	-102,94	4 0 7	46,38	- 55,58
3 0 2	26,54	- 37,20	7 0 4	101,29	- 86,51	7 0 7	45,43	- 62,17
4 0 2	116,22	- 74,88	9 0 4	70,23	- 61,93	8 0 7	53,62	68,54
5 0 2	224,33	207,80	10 0 4	85,45	82,09	9 0 7	67,61	65,21
			11 0 4	97,10	118,62			

TABLEAU V.1

Facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c) à partir des positions atomiques de la structure d'essai.

h o l	F_o	F_c	h o l	F_o	F_c	h o l	F_o	F_c
4 0 0	156,90	-174,70	5 0 2	123,05	106,06	11 0 4	100,50	114,57
6 0 0	157,93	181,25	7 0 2	137,76	-123,82	12 0 4	62,83	- 61,47
10 0 0	180,70	-168,95	9 0 2	84,20	- 95,55	13 0 4	40,35	- 40,37
12 0 0	167,37	161,36	10 0 2	79,87	- 77,84	14 0 4	35,25	- 25,27
14 0 0	40,00	34,97	11 0 2	174,85	161,40	15 0 4	69,51	- 80,51
16 0 0	174,27	-157,22	12 0 2	78,52	66,50	16 0 4	69,77	75,27
18 0 0	73,10	69,68	13 0 2	50,15	- 48,23	17 0 4	90,48	93,90
20 0 0	52,78	65,58	14 0 2	27,32	23,90	18 0 4	26,56	- 38,09
1 0 1	131,61	143,67	15 0 2	89,17	- 90,98	1 0 5	116,19	-102,76
2 0 1	138,20	-142,47	16 0 2	60,34	- 61,05	2 0 5	86,07	- 68,11
3 0 1	172,44	-217,23	17 0 2	105,19	110,51	3 0 5	179,96	161,90
4 0 1	110,01	92,32	18 0 2	32,73	33,59	4 0 5	55,68	48,05
5 0 1	73,25	84,57	1 0 3	52,55	- 25,03	5 0 5	26,00	- 21,22
6 0 1	75,16	82,59	2 0 3	209,55	-193,48	7 0 5	105,37	-114,12
7 0 1	126,83	152,62	3 0 3	19,90	17,07	8 0 5	43,00	- 54,09
8 0 1	96,03	- 99,92	4 0 3	199,45	181,57	9 0 5	88,95	123,20
9 0 1	175,07	-175,29	6 0 3	85,80	73,17	13 0 5	108,13	-116,29
10 0 1	60,76	65,85	8 0 3	214,66	-208,84	14 0 5	52,96	- 49,94
11 0 1	27,33	- 26,20	10 0 3	92,47	85,75	15 0 5	68,84	79,30
12 0 1	66,60	55,45	12 0 3	102,81	100,08	0 0 6	155,71	-146,62
13 0 1	159,41	147,26	14 0 3	127,50	-141,34	1 0 6	28,41	28,27
14 0 1	98,36	- 94,83	16 0 3	22,36	24,05	2 0 6	69,94	62,88
15 0 1	96,07	- 86,98	18 0 3	99,56	103,99	4 0 6	105,66	100,56
16 0 1	20,24	22,62	0 0 4	135,54	-115,53	6 0 6	105,16	-128,58
17 0 1	48,40	- 48,23	1 0 4	171,51	-148,82	10 0 6	81,68	116,57
18 0 1	66,52	58,93	2 0 4	66,52	42,19	12 0 6	88,53	-100,73
19 0 1	100,29	103,51	3 0 4	32,04	- 22,52	1 0 7	44,44	- 50,15
20 0 1	48,05	- 47,50	4 0 4	81,14	70,75	2 0 7	62,84	77,91
0 0 2	116,94	85,16	5 0 4	159,20	147,83	3 0 7	73,25	94,86
1 0 2	173,93	-159,13	6 0 4	125,17	-125,11	4 0 7	48,01	- 66,09
2 0 2	60,78	- 23,70	7 0 4	104,84	- 93,77	7 0 7	47,02	- 69,25
3 0 2	27,46	- 11,38	9 0 4	72,69	- 68,04	8 0 7	55,50	78,46
4 0 2	120,30	- 99,74	10 0 4	88,44	90,54	9 0 7	69,98	77,89
5 0 2	232,20	239,32						

TABLEAU IV.5

Facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c) à partir des positions atomiques obtenues après l'affinement.

h o ℓ	F_o	F_c	h o ℓ	F_o	F_c	h o ℓ	F_o	F_c
4 0 0	149,93	-176,93	7 0 2	141,37	141,99	12 0 4	84,51	89,69
6 0 0	150,91	169,22	8 0 2	117,58	108,37	11 0 4	96,03	111,55
10 0 0	178,66	-204,41	7 0 2	111,61	119,24	10 0 4	59,01	- 61,40
12 0 0	159,93	152,61	9 0 2	80,48	- 87,98	13 0 4	38,54	- 36,89
14 0 0	38,22	36,35	10 0 2	76,32	- 69,51	14 0 4	33,69	- 29,53
16 0 0	166,52	-166,93	11 0 2	167,07	165,05	15 0 4	66,42	- 66,33
18 0 0	69,65	64,44	12 0 2	73,03	63,07	16 0 4	66,67	63,13
20 0 0	50,13	51,14	13 0 2	47,92	- 48,40	17 0 4	86,46	82,21
1 0 1	135,76	143,70	14 0 2	25,97	20,64	18 0 4	25,38	- 29,30
2 0 1	132,05	-140,08	15 0 2	85,21	- 82,75	1 0 5	111,02	- 93,45
3 0 1	164,77	-183,82	16 0 2	57,66	- 52,56	2 0 5	82,24	- 70,26
4 0 1	105,12	108,80	17 0 2	100,51	99,37	3 0 5	171,96	163,44
5 0 1	69,99	76,50	18 0 2	31,28	29,34	4 0 5	53,20	40,17
6 0 1	71,81	70,82	1 0 3	50,21	- 42,41	5 0 5	24,84	- 25,27
7 0 1	121,19	142,34	2 0 3	200,23	-174,46	7 0 5	100,69	- 95,45
8 0 1	91,76	- 92,03	3 0 3	19,02	15,17	8 0 5	41,09	- 41,64
9 0 1	167,29	-164,27	4 0 3	190,58	168,38	9 0 5	85,00	104,06
10 0 1	58,06	58,84	6 0 3	81,99	74,66	13 0 5	103,32	-115,92
11 0 1	26,12	- 25,68	8 0 3	205,11	-229,98	14 0 5	50,61	- 49,18
12 0 1	63,64	57,41	10 0 3	88,35	83,27	15 0 5	65,78	66,96
13 0 1	152,32	145,54	12 0 3	98,24	87,83	0 0 6	148,78	-146,45
14 0 1	93,99	- 89,44	14 0 3	121,83	-117,16	1 0 6	27,15	15,52
15 0 1	91,80	- 84,09	16 0 3	21,36	21,21	2 0 6	66,83	63,88
16 0 1	19,34	17,76	18 0 3	95,14	93,26	4 0 6	100,96	91,04
17 0 1	46,25	- 47,66	0 0 4	129,51	-109,19	6 0 6	100,48	-110,76
18 0 1	63,57	50,40	1 0 4	163,88	-134,62	10 0 6	78,05	97,43
19 0 1	95,83	88,61	2 0 4	63,56	50,66	12 0 6	84,60	- 90,53
20 0 1	45,92	- 45,74	3 0 4	30,62	- 29,05	1 0 7	42,47	- 51,13
0 0 2	111,74	81,25	4 0 4	77,53	65,03	2 0 7	60,05	72,01
1 0 2	166,18	-158,77	5 0 4	152,12	137,45	3 0 7	69,99	82,82
2 0 2	58,08	- 45,94	6 0 4	119,60	-113,80	4 0 7	45,87	- 53,85
3 0 2	26,24	- 29,23	7 0 4	100,18	- 96,37	7 0 7	44,94	- 63,12
4 0 2	114,95	- 94,22	9 0 4	69,46	- 73,47	8 0 7	53,03	73,04
						9 0 7	66,87	66,19

CONCLUSION

D'après nos observations la morphologie du cyanure mercurique est -à une exception importante près- peu affectée par la variation des conditions extérieures. Les cristaux ont été obtenus à partir de solutions contenant ou non des impuret et formées avec des solvants dont les fonctions chimiques sont diverses. Les formes observées sont celles que l'on peut déduire en étudiant les liaisons de la structure cristalline et qui se manifestent par croissance à partir de la phase vapeur. Ce sont des formes F selon la théorie de Hartman, et leur croissance peut être envisagée couche après couche. Le rôle des solvants se borne à faire prédominer l'une ou l'autre de ces formes.

D'une façon générale le faciès des cristaux de cyanure mercurique ne met pas en évidence son appartenance à une hémiédrie non centrosymétrique. Sur les cristaux obtenus à partir de la phase vapeur et dans la majorité des solutions, les tétraèdres $\{112\}$ et $\{\bar{1}\bar{1}2\}$ ont le même développement, ce qui laisse à penser que ces deux formes ont des énergies de surface très voisines. Cependant l'action de l'acétate de propyle et de l'acétate de butyle provoque l'apparition du seul scalénoèdre $\{\bar{1}32\}$, celle de l'alcool méthylique l'apparition du seul scalénoèdre $\{2\bar{1}1\}$.

Différents complexes cristallisés du cyanure mercurique avec les solvants ont été mis en évidence, entre autres le

tétrahydrofuranate de cyanure mercurique et le solvate de cyanure mercurique avec l'alcool méthylique.

Les solvants avec lesquels se forment des solvates cristallisés, exception faite pour l'alcool méthylique, ne modifient pas le faciès des cristaux de cyanure mercurique. Par contre l'alcool méthylique provoque la prédominance du scalénoèdre $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ dont l'apparition est caractéristique de l'action de ce solvant.

Aussi avons-nous étudié plus particulièrement les solvates obtenus avec le tétrahydrofurane et l'alcool méthylique, et recherché une interprétation de la morphologie des cristaux de cyanure mercurique issus de solutions dans ces solvants.

Les cristaux de cyanure mercurique obtenus à partir de solutions avec le tétrahydrofurane comme solvant ont un faciès semblable à celui des cristaux obtenus à partir de phase vapeur. Des concordances structurales tridimensionnelles entre le cyanure mercurique et le tétrahydrofuranate peuvent expliquer que l'adsorption se réalise de façon semblable suivant les différentes formes de $Hg(CN)_2$, n'entraînant par ce fait même aucune modification du faciès.

La prédominance du scalénoèdre $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ sur les cristaux de cyanure mercurique obtenus à partir de solutions dans l'alcool méthylique, révèle une influence toute particulière de ce solvant. La caractérisation du solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$ fournit un moyen d'interprétation du développement de cette forme à partir de la structure cristalline de ce composé que nous avons déterminée.

On peut penser que la couche adsorbée à la surface du cristal tend à avoir un arrangement stable dont la structure du solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$ peut donner une bonne représentation.

Des correspondances entre les structures superficielles de la forme $\{\bar{2}1\bar{1}\}$ du cyanure mercurique et $\{100\}$ du solvate c'est-à-dire sa forme la plus développée, ont été mises en évidence. Les deux structures étant très différentes par ailleurs, ceci explique que l'adsorption se produise très préférentiellement sur les faces de scalénoèdre et ralentisse considérablement leur vitesse de croissance. Dans la couche adsorbée on peut trouver différentes chaînes de liaisons qui font que ces faces ont le même mode de croissance que celui des faces F.

- <u>L'intérêt de la présente étude réside dans le fait que la connaissance de la structure du solvate $Hg(CN)_2.CH_3OH$ permet une interprétation du mécanisme d'un changement de faciès dont le solvant seul est l'auteur</u>. Les changements de faciès dont les mécanismes ont été étudiés par Rimsky (1958) et Palm (1961) étaient obtenus à partir de solutions du sel contenant une substance étrangère, l'urée, et interprétés par l'adsorption des composés NH_4Cl.urée et $NaCl$.urée.H_2O.

BIBLIOGRAPHIE

A.BRAVAIS, 1866, Etudes cristallographiques. Paris. Gauthier-Villars

COSTER, KNOLL et PRINS, 1930, Z.phys.Dtsch., 63, 345.

D.W.J. CRUICKSHANK et al..., 1961, Computing methods and the phase problem in X ray crystal analysis, Pergamon Press.

J.D.H. DONNAY et D.HARKER, 1937, Am. Mineral., 22, 446.

B. DREYFUS-Alain et R. VIALLARD, 1952, C.R.Acad.Sci., Paris, 234, 580.

M. DUKELSKI, 1907, Z. anorg.Chem., 53, 327.

J.B. FORSYTH et M.WELLS, 1959, Acta Crystallogr., 12, 412.

D. GRANDJEAN, J.P. WENDLING, R. WEISS et R. STROSSER, 1964, Bull.Soc.franç.Minér., 87, 87 et 89.

M. GRIFFON et J.C. MONIER, 1960, C.R.Acad.Sci.Paris, 250, 1677.

P.GROTH, 1906, Chemische Krystallogr. Leipzig, t.1, 223.

P. HARTMAN, 1953, Relations between Structure and morphology of Crystals, thèse, Groningen.

P. HARTMAN, 1963, Z. Kristallogr., 119, 65.

P. HARTMAN et R. KERN, 1963, VIe congrès international A. 152.

P. HARTMAN et R. KERN, 1964, C.R. Acad. Sci., 258, 459.

P. HARTMAN et W.G. PERDOK 1955, Acta Crystallogr., 8, 49.

O. HASSEL, 1926, Z. Kristallogr.,64, 218.

J. HVOSLEF, 1958, Acta Chem.Scand., 12, 1958.

R. KERN et J.C. MONIER, 1955, Bull.Soc.Franc.Minér., 78, 585 et 1956, 79, 129 et 495.

A.I. KITAIGORODSKI, 1957, Organic Chemical Crystallography, trad. New-York.

W. KOSSEL, 1927, Nach.Gess.Wiss.Math.phys.kl, Göttingen, 135.

F.H.KRUSE, 1963, Acta Crystallogr., 16, 105.

LANDOLT-BORNSTEIN, 1962, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik. chemie. Astronomie.Geophysik und Technik, Berlin-Göttingen-Heidelberg II.2.b, 3-641.

H.U. LENNE, 1954, Acta Crystallogr., 7,1.

J.C. MONIER et M. GRIFFON, 1960, C.R.Acad.Sci.Paris, 250,4011.

F.H. MOORE, 1963, Acta Crystallogr.,16, 1169.

J.H. PALM, 1961, Habit Modification in the system rocksalt-urea-water - Thès[illegible].

J.H. PALM et C.H. Mac GILLAVRY, 1963, Acta Crystallogr. 16, 963.

H. RHEINBOLDT, A. LUYKEN et H. SCHMITTMANN, 1937, J. prakt. Chem., 149, 32.

A. RIMSKY, 1960, Bull.Soc.Franç.Minér., 83, 201.

W. STARONKA, 1910, Bull.intern.Acad.Sci.Cracovie, 17,sér.A,372.

I.N. STRANSKI, 1928, Z.physik Chem.,136, 259.

K.J. TAUER et W.N. LIPSCOMB, 1952, Acta Crystallogr., 5, 606.

V. VAND, P.F. EILAND et R. PEPINSKI, 1957, Acta Crystallogr., 10, 303.

A.F. WELLS, 1946, Phil.mag.,37, 184.

A.F. WELLS, 1949, Disc.Faraday Soc.,n° 5, 197.

A.F. WELLS, 1962, Structural inorganic Chemistry,Oxford.

G.S. ZDANOF et E.A SHUGAM, 1945, Journal Chim.phys. (en russe) 19, 433.

TABLE DES MATIERES

roduction p.1

pitre I - Etude morphologique, Résultats expérimentaux p.7

I.1 - Cristallisation à partir de la phase vapeur p.9

I.2 - Cristallisation à partir de solutions pures
Mode opératoire p.10

I.2.1 - Solutions conduisant aux mêmes formes que la croissance en phase vapeur p.11

I.2.2 - Solutions dans lesquelles les cristaux présentent un faciès hémièdre p.13

I.2.3 - Solutions ayant donné lieu à la cristallisation de solvates p.15

Conclusion sur l'action des différents solvants en milieu pur p.19

I.3 - Cristallisation à partir de solutions en présence d'impuretés p.20

pitre II - Relations entre la morphologie et la structure. Théorie de Hartman. Application à $Hg(CN)_2$ et à $Hg(CN)_2\ CH_3OH$ p.23

II.1 - Rappel de la théorie de Hartman p.23

Classification des faces p.24

Propriétés des P.B.C. p.24

Conclusion p.25

II.2 - Relations entre la morphologie du cyanure mercurique et sa structure cristalline suivant la théorie de Hartman p.26

Structure du cyanure mercurique p.26

Projection parallèlement à $[00\bar{1}]$ p.30

Projection parallèlement à $[010]$ p.30

Projection parallèlement à $[20\bar{1}]$ p.31

Projection parallèlement à $[11\bar{1}]$ p.31

II.3 - Déduction de la morphologie du solvate $Hg(CN)_2\ CH_3OH$ à partir de sa structure au moyen de la théorie de Hartman p.33

Projection parallèlement à $[0\bar{1}0]$ p.35

Projection parallèlement à $[0\bar{1}1]$ p.36

Projection parallèlement à $[\bar{1}11]$ p.36

Conclusion p.36

Chapitre III - Etude des solvates $Hg(CN)_2$ 0,84 tétrahydrofurane et $Hg(CN)_2$ CH_3OH. Leurs relations avec le cyanure mercurique p.38

III.1 - Tétrahydrofuranate de cyanure mercurique

Obtention et domaine de stabilité p.38

Composition p.38

Morphologie p.40

Détermination des paramètres de la maille p.42

Relations entre le cyanure mercurique et le tétrahydrofuranate de cyanure mercurique p.42

III.2 - Etude du solvate $Hg(CN)_2$ CH_3OH

Obtention p.46

Composition des cristaux de solvate p.48

Morphologie p.49

Détermination de la symétrie et des rapports de paramètres p.51

Détermination des paramètres p.52

Interprétation du développement du scalénoèdre $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ sur les cristaux de cyanure mercurique obtenus à partir de solutions dans l'alcool méthylique p.52

Conclusion du chapitre III p.60

Chapitre IV - Détermination de la structure du solvate $Hg(CN)_2$ CH_3OH p.62

Obtention des clichés p.62

Groupe spatial p.63

Position des atomes de mercure p.64

Déduction de la structure d'essai p.65

Position des atomes d'oxygène p.67

Vérification par le calcul de l'exactitude de la structure d'essai p.70

Affinement p.71

Discussion de la structure p.73

Conclusion p.75

Bibliographie p.78

DEUXIEME THESE - Propositions données par la Faculté

LA TOPOTAXIE

VU
Le Président du Jury,

J. VIALLE

VU
Le Doyen,

N. LOZAC'H

VU et PERMIS D'IMPRIMER
Caen, le
Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université

Y. MARTIN